

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

CARACTÉRISATION ANALYTIQUE DES MATÉRIAUX D'ÉLECTRODE POSITIVE
POUR LES PILES AU LITHIUM

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR

FATIMA SOBH

FEVRIER 2014

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord remercier mon directeur de recherche Pr Steen B. Schougaard qui m'a accueillie dans son groupe et son laboratoire. Son soutien m'a fortement aidée à apprendre au niveau académique. J'ai apprécié l'expérience et les nouveaux concepts que j'ai acquis ainsi que mes collègues qui étaient toujours là pour m'aider. Merci surtout à David Lepage, Aurore Castets, Ngoc Duc Trinh, Mathieu Saulnier, Simon Gervais, Stefan Andjelic, Christian Kuss et Joaquin Geng de m'avoir aidée tout au long de mon projet.

Je remercie également Dr Guoxian de Clariant inc. pour ses conseils et son aide afin de faire réussir mon projet. Je remercie les correcteurs Pr Lekha Sleno et Pr Ana Tavares d'avoir accepté de corriger mon mémoire de maîtrise. Je remercie Pr Jérôme Claverie et Pr Benoît Marsan de m'avoir laissé travailler dans leur laboratoire. Je tiens à remercier Ranjan Roy de l'université de McGill, Michel Preda de l'UQAM, Pierre Cayer de l'UQAM et Gwenaél Chamoulaud de NanoQAM pour leur aide et leurs conseils qui m'ont été fortement utiles.

Je remercie finalement ma famille et surtout mes parents et mon conjoint et mes amis qui étaient toujours là pour m'encourager et me supporter pendant mes études.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	x
RÉSUMÉ	xii
CHAPITRE I	
INTRODUCTION	1
1.1 Mise en contexte	1
1.2 Les systèmes de stockages énergétiques électrochimiques	3
1.2.1 Les capaciteurs et les pseudocapaciteurs.....	3
1.2.2 Les batteries.....	4
1.3 Les piles au lithium.....	6
1.4 Éléments d'une pile au lithium	7
1.4.1 Milieu électrolytique	8
1.4.2 Électrode négative (anode).....	13
1.4.3 Électrode positive (cathode).....	16
1.5 Modèles d'insertion dans le LiFePO_4	27
1.6 Profil de voltage du LiFePO_4	33
1.8 Optimisation et amélioration des performances du LiFePO_4	34
1.8.1 Revêtement de la surface des particules.....	34
1.8.2 Synthèse du LiFePO_4 avec le revêtement de carbone	35
1.8.3 Ajout du carbone pour l'amélioration des performances d'une électrode composite.....	36
1.8.4 Dopage avec des cations supervalents.....	37
1.8.5 Dopage avec des anions.....	37
1.8.6 Modification de la surface	38
1.9 Composition d'une électrode composite.....	38
1.10 Nouvelle approche pour la détermination du coefficient de diffusion de lithium dans le C- LiFePO_4	39
1.11 Nouvelle méthode pour l'étude de la dissolution du Mn dans le $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{PO}_4$	41

CHAPITRE II

PARTIE EXPÉRIMENTALE : MATÉRIEL ET MÉTHODE	42
2.1 Oxydation du LiFePO_4	42
2.1.1 Exemples de réaction de délithiation.....	42
2.1.2 Cinétique de la délithiation.....	43
2.1.3 Étude de corrélation entre la quantité de l'oxydant et la quantité de lithium désinséré	44
2.1.4 Analyse du lithium désinséré.....	44
2.1.5 Méthodes de quantification : Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)	44
2.2 Caractérisations du produit de la délithiation : $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$	50
2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	50
2.2.2 Spectroscopie d'infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	55
2.2.3 Spectroscopie Raman	60
2.3 Fabrication de l'électrode composite.....	62
2.3.1 Montage de la pile	63
2.3.2 Tests électrochimiques: Cyclage galvanostatique d'une pile.....	64
2.4 Quantification du Mn issu du $\text{C-LiFe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{PO}_4$ en milieu aqueux et organique.....	66
2.4.1 Délithiation du $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{PO}_4$ en milieu aqueux	66
2.4.2 Quantification du Mn en milieu organique.....	66

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA DIFFUSION DU LITHIUM DANS LE PHOSPHATE DE FER ET DE LITHIUM.....	71
3.1 Profil de délithiation du C-LiFePO_4	71
3.1.1 Quantification du lithium, du fer et du phosphore dans le LiFePO_4 et le FePO_4	76
3.2 Caractérisation du C-LiFePO_4 avant et après la délithiation par DRX.....	78
3.2.1 Caractérisation du C-LiFePO_4 avant et après la délithiation par FT-IR-ATR.....	79
3.2.2 Caractérisation du C-LiFePO_4 avant et après la délithiation par spectroscopie Raman.....	81
3.3 Étude de corrélation entre la quantité de l'oxydant et la quantité de lithium désinséré	84
3.4 Caractérisation électrochimique du produit de la délithiation $\text{C-Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$	87

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE LA DIFFUSION DU LITHIUM DANS LE PHOSPHATE DE FER MANGANÈSE ET LITHIUM.....	90
4.1 Profil de délithiation du $\text{C-LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$	90
4.2 Quantification du Mn en milieu électrolytique.....	91

CHAPITRE V

CONCLUSION.....	95
5.1 Travaux futurs.....	97
BIBLIOGRAPHIE.....	98

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1 Illustration de l'émission de dioxyde de carbone par différents types de sources énergétiques. De gauche à droite : énergie solaire, biomasse, énergie éolienne, énergie géométrique, énergie hydroélectrique, charbon, gaz naturel, pétrole et énergie nucléaire.....	2
1.2 Diagramme de Ragone des systèmes énergétiques.....	5
1.3 Comparaison des densités énergétiques gravimétriques et volumétriques de différents systèmes de batteries rechargeables.	6
1.4 Illustrations des différentes configurations de piles au lithium a) cylindrique b) bouton c) prismatique d) plate.	7
1.5 Représentation typique des composantes essentielles d'une pile.	8
1.6 Diagramme énergétique de l'électrode négative (A) et l'électrode positive (C). Φ_A et Φ_B sont les fonctions de travail des deux électrodes. E_g est la fenêtre de l'électrolyte pour la stabilité thermodynamique. LUMO et HOMO sont les orbitaux moléculaires de l'électrolyte. μ_A et μ_C sont les potentiels électrochimiques des deux électrodes. Quand $\mu_A > \text{LUMO}$ et/ou $\mu_C > \text{LUMO}$, une stabilité cinétique est assurée par la formation de la SEI.....	10
1.7 Batterie Li-métal avec la croissance dendritique à la surface du lithium suite à 100 cycles de charge et de décharge.	16
1.8 Structure lamellaire du LiMO_2 , spinelle du LiMn_2O_4 et olivine du LiFePO_4	20
1.9 Diagramme de l'énergie orbitale du métal (d) et du non-métal (p) dans le $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$	20
1.10 Représentation de la structure cristalline du LiFePO_4 montrant les octaèdres FeO_6 , les tétraèdres PO_4 et les canaux unidimensionnels de Li à travers le plan.	23
1.11 (a) Structure cristalline du LiFePO_4 montrant le chemin de diffusion unidimensionnel du lithium le long de la direction [010] (b) présentation d'un défaut structural bloquant le chemin de la diffusion du lithium.	24
1.12 (a) Structure olivine du LiFePO_4 avant la charge (b) structure hétérosite du FePO_4 après la charge.	25

1.13	Structure olivine du $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$ montrant deux configurations de Fe/Mn (a) les octaèdres FeO_6 et MnO_6 en alternance régulière (b) plans distincts du FeO_6 et du MnO_6	26
1.14	Représentation de l'interface $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ d'insertion du lithium dans une particule de FePO_4	28
1.15	Illustration des deux mécanismes ou modèles d'insertion du lithium dans une particule de LiFePO_4 (a) modèle radial (b) modèle mosaïque.....	29
1.16	Modèle d'insertion du lithium proposé par Srinivasan et Newman.....	30
1.17	Représentation du modèle "radial core-shell" proposé par Laffont.	31
1.18	Illustration du mécanisme "domino-cascade" pour le processus d'insertion/d'extraction dans le LiFePO_4 (a) schéma montrant une observation des souches qui apparaissent lors de l'intercalation du lithium (b) représentation de couches du mécanisme d'insertion/d'extraction du lithium dans le LiFePO_4	32
1.19	Profil de voltage du LiFePO_4	33
1.20	Réaction de polymérisation de l'EDOT, l'insertion du lithium dans le $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$ mène à l'oxydation de l'EDOT qui se dépose en formant un polymère conducteur (PEDOT) sur la surface solide du LiFePO_4	35
1.21	Représentation du (a) chemin de transfert d'électron des particules de LiFePO_4 partiellement revêtues par du carbone (b) conception de la structure idéale de nanoparticules de LiFePO_4 revêtues uniformément de carbone	36
2.1	Diagramme énergétique d'un élément montrant un nombre i de raies absorbées et un nombre i de raies émises.....	45
2.2	Schéma d'une lampe à cathode creuse.	48
2.3	Maille élémentaire avec les trois vecteurs a, b et c de longueur a, b et c avec les angles α , β et γ	51
2.4	Illustration de la loi de Bragg, la différence de chemin entre les deux ondes représentées vaut $2d\sin\theta$	53
2.5	Les deux modes de vibration, l'élongation et la déformation.....	56
2.6	Diagramme optique de l'interféromètre de Michelson.	57
2.7	Conversion d'un interférogramme en un spectre IR à l'aide de la transformée de Fourier.	58
2.8	Illustration du processus optique de la réflexion et de la réfraction qui se déroulent dans la technique ATR.....	59

2.9	Illustration de l'onde évanescente qui se forme lorsqu'un faisceau IR subit la réflexion totale interne, où M_1 (le cristal) est le milieu plus dense tandis que M_2 (l'échantillon) est le milieu moins dense.	60
2.10	Illustration d'un diagramme énergétique de la diffusion Rayleigh et des raies Stokes et anti-Stokes où v_0 est le nombre d'ondes de la radiation incidente, v_M est associées aux transitions entre les niveaux de rotation, de vibration et électronique.....	61
2.11	Montage d'une pile bouton.....	64
2.12	Courbes de décharges à différentes vitesses de cyclage et densités de courant.....	65
2.13	Illustration du montage des membranes de cellulose immergées dans une solution électrolytique.	67
2.14	Montage simplifié d'une membrane immergée dans une solution électrolytique.	67
3.1	Profil de désinsertion du lithium extrait du C-LiFePO ₄ en fonction du temps en utilisant le H ₂ O ₂ et le K ₂ S ₂ O ₈ comme oxydant.	72
3.2	Courbes de délithiation avec des quantités de K ₂ S ₂ O ₈ en excès 5 g (3,3 fois en excès par rapport à 1,5 g) et 2,5 g (1,7 fois en excès par rapport à 1,5 g). Deux autres quantités inférieures à 1,5 g ont été utilisées (1 et 0,7 g).	73
3.3	Modèle de réaction de premier ordre de la cinétique des deux réactions de délithiation utilisant le H ₂ O ₂ et le K ₂ S ₂ O ₈ comme oxydant.	74
3.4	Diffractionogrammes des deux produits délithiés en utilisant les oxydants K ₂ S ₂ O ₈ et H ₂ O ₂ , comparés aux diffractionogrammes calculés du LiFePO ₄ et FePO ₄	78
3.5	Spectres du LiFePO ₄ avant la délithiation en noir, les produits délithiés FePO ₄ par les deux oxydants H ₂ O ₂ et K ₂ S ₂ O ₈ respectivement en bleu et en rouge.	80
3.6	Spectres Raman du LiFePO ₄ en noir et des produits oxydés en bleu et en rouge.....	82
3.7	Représentation des diffractionogrammes des produits délithiés à partir de différentes concentrations de K ₂ S ₂ O ₈ . Ces diffractionogrammes sont comparés à celui du LiFePO ₄ avant l'oxydation.	84
3.8	Représentation des diffractionogrammes des produits délithiés à partir de différentes concentrations de H ₂ O ₂ . Ces diffractionogrammes sont comparés à celui du LiFePO ₄ avant l'oxydation.	85
3.9	Spectres IR du LiFePO ₄ avant l'oxydation et des produits oxydés par différentes concentrations de K ₂ S ₂ O ₈	86
3.10	Spectres IR du LiFePO ₄ avant l'oxydation et des produits oxydés par différentes concentrations de H ₂ O ₂	86

3.11	Courbes de décharge avec une vitesse de décharge de 5C des deux produits oxydés FePO_4 par les deux oxydants.	88
3.12	Courbes de décharge avec une vitesse de décharge de C/10, du LiFePO_4 et du FePO_4 oxydé par les deux oxydants.	89
4.1	Courbes de délithiation du $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$ en fonction du temps en utilisant les deux oxydants H_2O_2 et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	90
4.2	Représentation de la courbe d'étalonnage en noir et les courbes d'ajout dosé des blancs PC et LiBF_4/PC et de l'échantillon recherché LFMP/ LiBF_4/PC . L'axe des abscisses représente la concentration des standards externes et le standard additionné utilisé pour l'ajout dosé.....	92

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
1.1 Propriétés physico-chimiques de quelques solvants couramment utilisés dans les électrolytes organiques, ϵ désigne la constante diélectrique et V désigne la viscosité à 25°C.	11
1.2 Représentation des conductivités ioniques et de propriétés de différentes solutions de sel de lithium dans différents solvants.....	12
1.3 Comparaison des capacités et de la variation du volume de différents éléments formant des alliages.	14
1.4 Matériaux de cathode représentés avec leur potentiel électrochimique, M désigne un métal de transition et x, y, z désignent les ratios atomiques des éléments dans la structure du matériau	18
1.5 Propriétés physiques de matériaux de cathode, dont D_{Li} désigne le coefficient de diffusion du lithium et σ_e désigne la conductivité électronique du matériau.	23
1.6 Paramètres de maille calculés pour les composés $LiFePO_4$ et $FePO_4$	25
2.1 Description des quatre types d'échantillon à analyser.....	69
2.2 Description des compositions volumétriques du standard de Mn utilisé et de l'inconnu dans l'échantillon à analyser	70
3.1 Représentation du diamètre des particules de $LiFePO_4$, de la constante de vitesse et du coefficient de diffusion pour les deux types d'oxydant utilisés.....	75
3.2 Représentation des coefficients de diffusion du lithium déterminés par plusieurs techniques chimiques, électrochimiques et par des calculs théoriques	76
3.3 Représentation des ratios molaires théoriques et pratiques du Li/Fe , Li/P et du Fe/P du $LiFePO_4$ et du $FePO_4$ par ICP-ES.	77
3.4 Représentation des résultats des paramètres de maille des produits oxydés, comparés aux valeurs littéraires rapportées par Yamada et coll.....	79
3.5 Représentation des épaisseurs, des densités et de masse active de trois revêtements utilisant comme matière active le $LiFePO_4$ et le $FePO_4$ oxydé par les deux oxydants.....	87

4.1	Représentation des analyses du Li, du Mn et du Fe extrait du $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$ dans les trois suspensions. Les analyses sont obtenues par l'analyse ICP-AES.....	91
4.1	Représentation des concentrations de Mn obtenues par l'analyse d'ajout dosé en ICP-AES et des limites de détection (LOD) des quatre échantillons effectués en triplicata.....	93

RÉSUMÉ

Dans ce mémoire, deux projets sont évoqués visant la caractérisation des matériaux de l'électrode positive utilisée dans les piles au lithium.

Le premier projet consiste à faire désinsérer le lithium de la structure *olivine* du C-LiFePO_4 (C pour carbone) au moyen d'une oxydation chimique en utilisant deux types d'oxydant, soit le peroxyde d'hydrogène et le persulfate de potassium. La délithiation complète du LiFePO_4 donne lieu à la phase *hétérosite* $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$ (où $x=1$).

Les mesures temporelles de lithium désinséré servent à déterminer la constante de vitesse à partir du modèle de la réaction de premier ordre. La constante de vitesse permet non seulement de déterminer la cinétique de la délithiation, mais aussi à déterminer le coefficient de diffusion du lithium dans le LiFePO_4 . Les valeurs de coefficient de diffusion obtenues sont comparables aux valeurs retrouvées dans la littérature.

Le $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$ obtenu de la délithiation est ensuite caractérisé par diffraction des rayons X qui sert à déterminer la structure cristalline de celui-ci. Les diffractogrammes ont montré que la phase *hétérosite* du $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$ a été obtenue. Le $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$ est également caractérisé par spectroscopie infrarouge qui permet de déterminer les changements de l'environnement vibrationnel du produit délithié par rapport au produit lithié. Une dernière caractérisation a été réalisée par spectroscopie Raman afin de déterminer si la couche de carbone qui revêt les particules du produit oxydé a été affectée suite à l'oxydation effectuée. Les spectres Raman des produits oxydés et du produit lithié ont montré que la couche de carbone est restée intacte après l'oxydation.

Après avoir effectué les caractérisations structurales et spectroscopiques, le produit oxydé est mélangé à d'autres composés conducteurs et liants pour former l'électrode composite. Celle-ci jouera le rôle de l'électrode positive dans pile au lithium dont l'électrode négative est du lithium métallique.

Une fois la pile assemblée, les caractérisations électrochimiques ont été réalisées. Suite à des tests de cyclage, les piles comportant les produits oxydés ont fourni des capacités spécifiques comparables à la valeur théorique du LiFePO_4 .

Le deuxième projet consiste à étudier la diffusion du lithium dans le $\text{C-LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$. Les mêmes réactions d'oxydation ont été utilisées pour la délithiation et l'étude de la cinétique. Les résultats ont montré que le Mn dans le $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$ est dissout en milieu aqueux. Ce résultat a mené à la question sur la possible dissolution du Mn dans un milieu électrolytique semblable à celui retrouvé dans les piles au lithium. Pour cela une méthode de quantification

du Mn a été développée. Les premiers résultats effectués par étalonnage externe ont montré la présence d'un effet de matrice. Il a donc fallu éliminer l'effet de matrice en utilisant la méthode des ajouts dosés. Les résultats ont démontré que le Mn dans le $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$ est moins soluble que le Mn dans un matériau reconnu pour être instable dans le même milieu électrolytique.

Mots clés : Pile au lithium; électrode positive; délithiation chimique; étude cinétique; coefficient de diffusion du lithium; dissolution du Mn; quantification du Mn

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

De nos jours, de nombreux termes apparaissent de plus en plus dans l'actualité telle que le réchauffement climatique, la fonte des glaciers, la pollution et les gaz à effets de serre (GES). L'inquiétude sur les émissions des GES et sur le dégagement du CO₂ augmente intensément. L'émission du CO₂ est principalement due à l'utilisation des combustibles fossiles. La production d'électricité et les transports amènent également un grand apport à cette émission.

Tous ces enjeux jouent un rôle primordial dans le réchauffement climatique ^[1]. Les ressources énergétiques non renouvelables, telles que les combustibles fossiles nécessitant des milliers d'années pour se reconstituer. Les recherches estiment un maximum de 70 ans de réserves pétrolières selon les conditions d'exploitation et selon la demande économique et industrielle ^[1].

Une répartition du dégagement du CO₂ par différentes sources énergétiques est représentée dans la Figure 1.1 :

CO₂ dégagé par kilowatt-heure (litres)

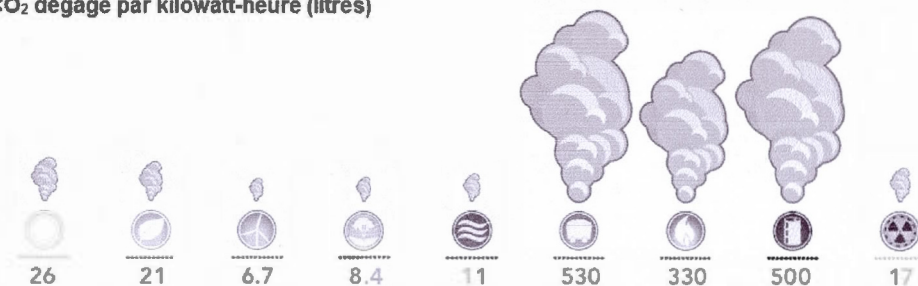


Figure 1.1 Illustration de l'émission de dioxyde de carbone par différents types de sources énergétiques ^[2]. De gauche à droite : énergie solaire, biomasse, énergie éolienne, énergie géométrique, énergie hydroélectrique, charbon, gaz naturel, pétrole et énergie nucléaire

Depuis les années quatre-vingt, des solutions sont recherchées afin de remplacer les ressources énergétiques non renouvelables. L'énergie nucléaire, solaire, éolienne, marémotrice, hydraulique et géothermique semblent être des solutions relativement prometteuses. Par contre, plusieurs d'entre elles disposent d'inconvénients.

L'utilisation de l'énergie nucléaire est avantageuse puisqu'elle n'émet pas de CO₂ comparée aux autres sources d'énergie. Malgré toutes les mesures de sûreté et de contrôle considérées pour l'utilisation de l'énergie nucléaire, de graves accidents se sont produits. L'explosion de la centrale nucléaire de Tchernobyl en 1986 et plus récemment la centrale de Fukushima en 2011 sont des exemples concrets de ce genre de catastrophe.^[2] Ces accidents ont été classés au niveau sept sur l'échelle internationale des événements nucléaires (échelle allant de 0 à 7). De plus, le traitement des déchets nucléaires et radioactifs générés par ces centrales et par les hôpitaux n'est pas une tâche facile à effectuer malgré la mise au point de programmes efficaces par des compagnies tels qu'AREVA et MOX ^[3].

L'éolien convertit l'énergie apportée par le vent en énergie mécanique et la rotation des pales produira par la suite l'électricité. La production de l'électricité n'exige pas une alimentation continue en carburant, ce qui représente un atout pour cette source d'énergie. Néanmoins, elle nécessite une certaine densité de vent afin de faire fonctionner efficacement l'éolien. Par contre, une vitesse excessive pourrait en principe causer des bris mécaniques. L'éolien est donc limité aux conditions géologiques et climatologiques.^[4]

L'énergie solaire est une autre source d'énergie renouvelable verte. L'énergie photovoltaïque est générée par la conversion partielle de l'énergie solaire en électricité par le moyen d'une cellule photovoltaïque. La cellule capte les photons du rayonnement et les convertit en énergie électrique par l'effet photovoltaïque. L'énergie solaire génère un grand apport énergétique. Par contre, les conditions climatiques et la latitude affectent amplement l'efficacité de cette énergie. En plus, le coût des installations est élevé pour des rendements économiques relativement faibles. La puissance de cette énergie ne peut néanmoins faire fonctionner de grands dispositifs électriques.^[2]

Il est donc important de pouvoir développer une source d'énergie capable de fournir et d'emmagasiner de l'énergie lorsque l'énergie hydraulique, éolienne, solaire et d'autres ne sont pas en mesure de fournir de l'énergie en raison des limitations citées précédemment. Les recherches se sont approfondies dans le développement des systèmes de stockage énergétique. En plus du rendement et du stockage énergétique, il est important que ces systèmes soient compatibles avec l'environnement. Les capaciteurs, les supercapaciteurs, ainsi que les batteries sont considérés des systèmes de stockage énergétique électrochimique.

1.2 Les systèmes de stockages énergétiques électrochimiques

Aux États-Unis, seulement 2.5% de l'énergie électrique délivrée est basée sur des systèmes de stockage énergétique et se trouvent limitées à l'utilisation des pompes hydroélectriques. Alors qu'en Europe et au Japon, ils représentent respectivement 10% et 15% d'utilisation ^[5]. Les systèmes de stockage d'énergie sont repartis sur quatre technologies: mécanique, électrique, chimique et électrochimique. Les systèmes électrochimiques se caractérisent par une efficacité élevée de cyclabilité et de réversibilité ^[5].

1.2.1 Les capaciteurs et les pseudocapaciteurs

L'énergie dans les capaciteurs électrochimiques et les supercapaciteurs n'est pas délivrée au moyen d'une réaction d'oxydoréduction, mais plutôt par un processus capacitif. Le stockage énergétique est assuré par la double couche électrochimique qui se retrouve à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode. Les électrodes sont caractérisées par une

importante surface spécifique puisqu'elles sont composées de carbone graphitique activé.^[6] Ainsi, les capacitanceurs se caractérisent par une importante puissance massique et une cyclabilité élevée.^[7] Néanmoins selon le diagramme de Ragone de la Figure 1.2, leur densité énergétique et leur habilité de stockage énergétique demeurent faibles comparées aux batteries.

Il existe des capacitanceurs qui peuvent effectuer des réactions redox réversibles rapides à la surface de leurs matériaux actifs. Ces capacitanceurs électrochimiques sont nommés des pseudocapacitanceurs tels que les oxydes métalliques (RuO_2 , Fe_3O_4 ou MnO_2) et les polymères conducteurs.^[8] Ces systèmes sont intéressants puisqu'ils peuvent atteindre des potentiels supérieurs à 4 V et offrir par la suite de bonnes densités énergétiques. Cependant, puisqu'il s'agit de réactions redox, un manque de stabilité durant le cyclage est souvent l'inconvénient de ces systèmes.^[8]

1.2.2 Les batteries

Les batteries ont été conçues pour la première fois par Alexandre Volta au XVIII^e siècle.^[9] Une pile est un générateur électrochimique qui convertit l'énergie chimique apportée par les réactions d'oxydoréduction en énergie électrique. Le fonctionnement d'une pile nécessite un système faradique. Des réactions d'oxydoréduction ont lieu sur les deux électrodes conductrices suite à une différence de potentiel (ddp) créée entre celles-ci. L'électrode positive et l'électrode négative sont séparées par un milieu électrolyte. Les électrodes et l'électrolyte constituent les composantes essentielles d'une batterie. Les premières piles inventées étaient primaires, connues sous le nom de piles sèches. Une fois déchargée, la pile primaire ne peut pas être rechargée et devient ainsi jetable, l'énergie est donc fournie de façon irréversible. Les piles secondaires sont rechargeables (peuvent se charger et se décharger) et peuvent être réutilisées.^[9]

Pendant le mode de charge d'une pile secondaire et suite à une énergie imposée, un certain nombre d'électrons est transféré par l'intermédiaire d'un circuit externe de l'électrode positive à l'électrode négative. Un équilibre de charge induit par les réactions aux électrodes

est assuré par le moyen d'ions présents dans le milieu électrolytique. Pendant la décharge, c'est le processus inverse qui se déroule aux deux électrodes.

Sur l'électrode positive se déroule la réduction et sur l'électrode négative se déroule l'oxydation selon les deux demi-réactions suivantes :

Électrode positive: $Ox_1 + ne^- \rightarrow Red_1$

Électrode négative: $Red_2 \rightarrow Ox_2 + ne^-$

La réaction globale: $Ox_1 + Red_2 \rightarrow Red_1 + Ox_2$

L'énergie est stockée au sein de la structure de l'électrode et elle est assurée par des réactions redox. Bien qu'elles possèdent une habileté importante de stockage d'énergie, les batteries ne peuvent pas délivrer une puissance massique élevée. Les caractéristiques d'énergie et de puissance des systèmes de stockage sont illustrées dans la Figure 1.2 représentant le diagramme de Ragone dans lequel y est la puissance spécifique (ou massique) et dont l'unité est en $W.kg^{-1}$ et x est la densité énergétique exprimée en $Wh.kg^{-1}$:

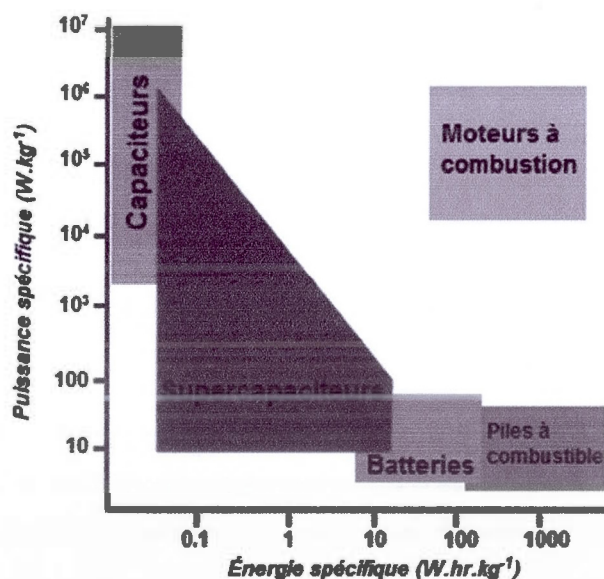


Figure 1.2 Diagramme de Ragone des systèmes énergétiques ^[10]

1.3 Les piles au lithium

L'utilisation des batteries rechargeables est devenue importante depuis leur commercialisation par la compagnie Sony en 1990.^[11] Les batteries au lithium sont principalement utilisées dans les cellulaires et les portables ainsi que dans les voitures électriques.^[12] Elles offrent un poids abordable et un voltage opérationnel intéressant. Elles sont aussi caractérisées par une densité énergétique importante comparée à d'autres systèmes de batteries rechargeables tels que les systèmes plomb-acide, nickel cadmium (Ni-Cd) et hydrure de métal nickel (NiMH). Elles sont aussi utilisées dans les voitures hybrides (HEV).^[13] La Figure 1.3 montre les densités énergétiques volumétriques et gravimétriques de différents systèmes de batteries rechargeables :

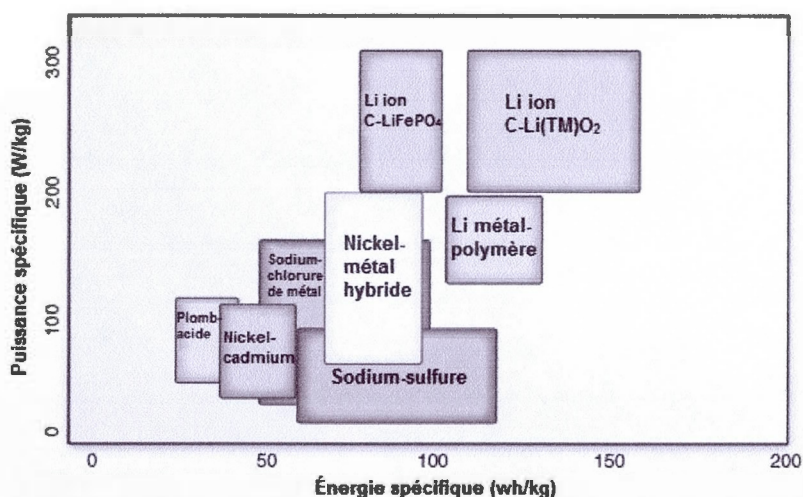


Figure 1.3 Comparaison des densités énergétiques gravimétriques et volumétriques de différents systèmes de batteries rechargeables ^[5]

Le lithium a suscité de l'intérêt pour son utilisation en raison de plusieurs propriétés. Premièrement, le lithium est facilement accessible. Il existe sous forme de sel de lithium (Li_2CO_3) présent dans de grandes réserves en Amérique du Sud et plus précisément au Salar de Atacama au Chili et au Salar de Uyuni en Bolivie ^[14]. Deuxièmement, le potentiel standard de celui-ci a une valeur de -3,04 V vs. l'électrode standard d'hydrogène (ESH). Ce potentiel lui permet d'être l'élément le plus électropositif. De plus, il possède une faible masse, soit

$6,94 \text{ g.mol}^{-1}$, faisant de lui un élément intéressant pour son utilisation dans les systèmes de stockage.^[15]

Les batteries au lithium sont désormais un secteur prometteur pour les voitures électriques. Le développement de ce secteur au Québec a pris de l'ampleur alors que le Gouvernement du Québec s'est engagé dans le déploiement d'un plan d'action. Ce plan a pour intérêt d'utiliser davantage l'hydroélectricité dont le Québec est riche. Il encourage les Québécois à virer vers l'utilisation des voitures hybrides et électriques dans les années à venir. Cela devrait éventuellement réduire les émissions des gaz à effet de serre et réduire les coûts reliés à la consommation de produits pétrochimiques ^[16].

Il existe toutefois trois types de piles au lithium, les piles au lithium-métal, les piles au lithium-polymère et les piles au lithium-ion.

1.4 Éléments d'une pile au lithium

Les batteries se diffèrent par la nature des matériaux qui composent chaque électrode et la nature de l'électrolyte utilisé. Ainsi l'emballage final peut prendre plusieurs configurations. La Figure 1.4 illustre les différentes configurations de piles retrouvées sur le marché :

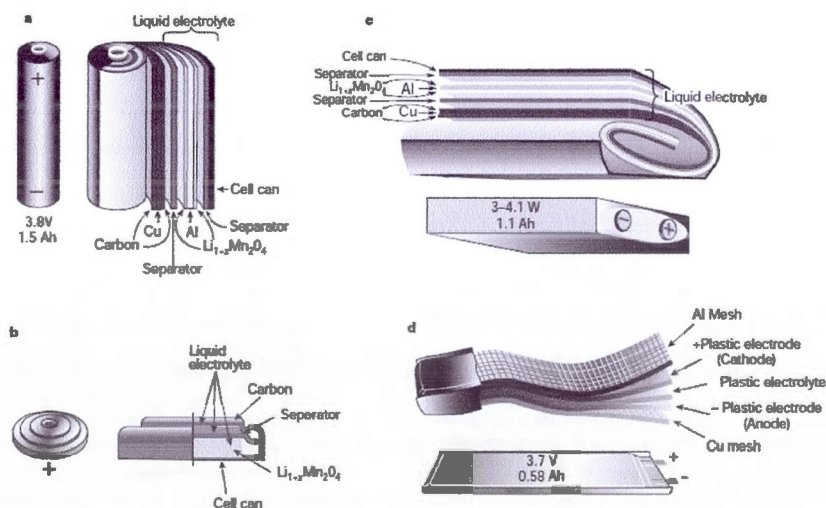


Figure 1.4 Illustrations des différentes configurations de piles au lithium a) cylindrique b) bouton c) prismatique d) plate ^[15]

La Figure 1.5 représente les principales composantes d'une pile au lithium, le reste de ce chapitre évoquera ces composantes :

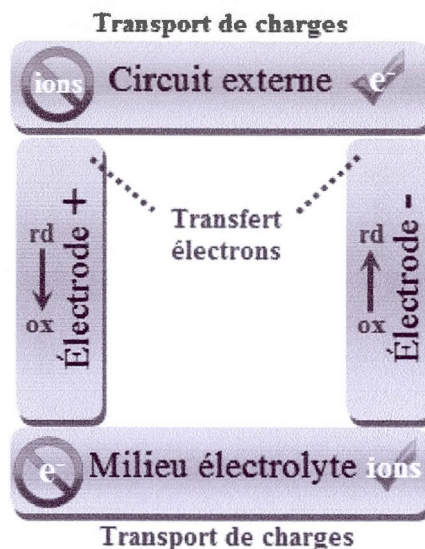


Figure 1.5 Représentation typique des composantes essentielles d'une pile

1.4.1 Milieu électrolytique

L'électrolyte est un milieu conducteur ionique et non électronique. Le mécanisme de transport de charge est assuré par la diffusion et la migration des ions de lithium d'une électrode à l'autre. Ce processus permet de contre balancer les électrons libérés dans le circuit externe. La majorité des électrolytes sont des solutions constituées de sels dissous dans des solvants aqueux (eau) ou organiques (non aqueux). L'électrolyte peut être aussi un polymère conducteur ionique (et non électronique). Ces solvants sont à l'état liquide à température opérationnelle. Puisque l'électrolyte est en contact avec les deux électrodes, une interaction prend place à l'interface électrolyte-électrode. Par conséquent, il est nécessaire que l'électrolyte soit compatible avec les matériaux et les composés des deux électrodes ^[17].

L'énergie générée est associée à la nature chimique des matériaux des électrodes. Alors que, la vitesse à laquelle cette énergie est délivrée est parfois définie par la nature de l'électrolyte. ^[17] L'électrolyte doit répondre à des critères pour son utilisation dans les piles au lithium ^[12, 18].

- Selon la Figure 1.6, la fenêtre de potentiel opérationnel de l'électrolyte (E_g) doit dépasser les potentiels électrochimiques des deux électrodes.

- L'électrolyte doit être en mesure de former rapidement une couche de passivation (SEI : interface solide-électrolyte) quand les potentiels des électrodes excèdent la fenêtre (E_g) de l'électrolyte.

- L'électrolyte doit posséder une conductivité ionique du lithium (σ_{Li}) supérieure à 10^{-4} S/cm à la température opérationnelle de la batterie. De plus, la conductivité électronique (σ_e) ne doit pas dépasser 10^{-10} S/cm.

- L'électrolyte doit être stable chimiquement à température ambiante. Cette stabilité chimique est importante par rapport aux électrodes.

- L'électrolyte doit être sécuritaire, non inflammable et non explosif en cas de court-circuit. Les composés qui composent l'électrolyte ne doivent pas nuire à l'environnement et ne doivent pas être dispendieux.

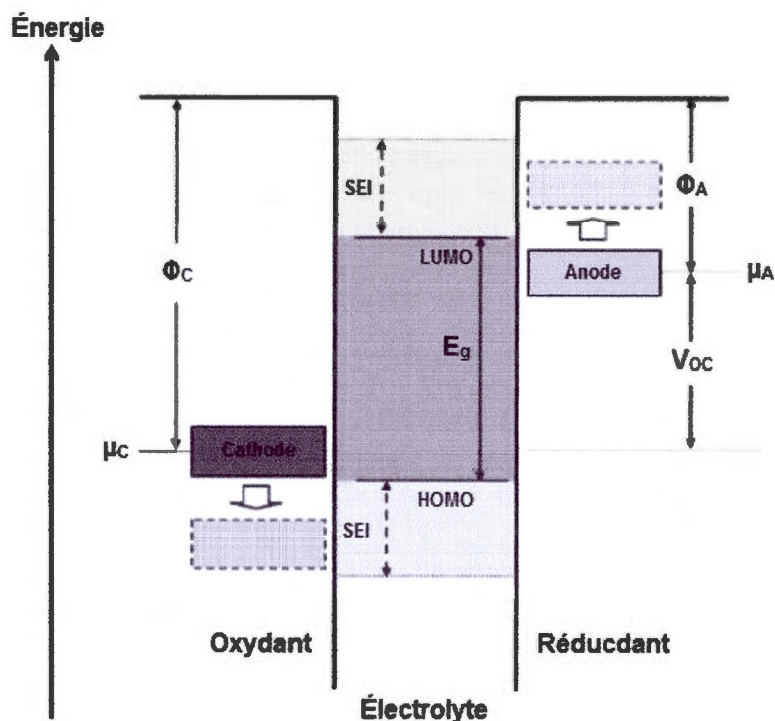


Figure 1.6 Diagramme énergétique de l'électrode négative (A) et l'électrode positive (C). Φ_A et Φ_B sont les fonctions de travail des deux électrodes. E_g est la fenêtre de l'électrolyte pour la stabilité thermodynamique. LUMO et HOMO sont les orbitaux moléculaires de l'électrolyte. μ_A et μ_C sont les potentiels électrochimiques des deux électrodes. Quand $\mu_A > \text{LUMO}$ et/ou $\mu_A > \text{LUMO}$, une stabilité cinétique est assurée par la formation de la SEI ^[18a]

Il existe plusieurs types d'électrolytes, les électrolytes liquides organiques, les liquides ioniques, les liquides inorganiques, les polymères solides, les solides inorganiques et les systèmes électrolytiques hybrides. ^[18a]

Les électrolytes organiques utilisés fréquemment dans les piles au Li-ion sont constitués de carbonates et ceux-ci sont des solvants organiques compatibles avec les sels de lithium. Leur potentiel oxydatif (HOMO) est situé à 4,7 V ainsi leur potentiel réducteur (LUMO) est proche de 1,0 V vs. Li^+/Li . ^[18a] En raison de la faible viscosité de ces solvants, l'énergie d'activation de la diffusion des ions de lithium devient également faible et donc leur diffusion est meilleure. La plupart des électrolytes sont formés de carbonates ou de mélanges

de carbonates tels que le propylène carbonate (PC), l'éthylène carbonate (EC), le diéthyl carbonate (DEC) et le diméthyl carbonate (DMC). Les électrolytes qui sont formés avec ces solvants comportent des sels de lithium, dont la formule, est Li^+X^- tels que le LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiTf , LiAsF_6 . À une température supérieure à 60°C et en présence d'un sel tel que le LiPF_6 . La décomposition autocatalytique du LiPF_6 mène à la formation de LiF et PF_5 . Le PF_5 de son côté à cette température (en présence des carbonates) ou en présence d'humidité, réagit de façon irréversible pour former l'acide fluorhydrique selon l'Équation 1.1 ^[18a]:



La formation de ces produits mène à la dégradation de la pile et présente des risques pour la sécurité. Pour éliminer cette dégradation autocatalytique du LiPF_6 à 60°C , des additifs sont utilisés afin de baisser la température de dégradation du LiPF_6 . ^[19]

Le Tableau 1.1 montre des propriétés physico-chimiques de quelques solvants organiques liquides :

Tableau 1.1 Propriétés physico-chimiques de quelques solvants couramment utilisés dans les électrolytes organiques, ϵ désigne la constante diélectrique et V désigne la viscosité à 25°C ^[12, 20]

	$t_f/^\circ\text{C}$ *	$t_{eb}/^\circ\text{C}$ **	ϵ	V (cP)	Potentiel oxydatif (V)
Éthylène carbonate (EC)	36	238	89,0	1,8 (40°C)	5,2
Propylène carbonate (PC)	-55	242	64,9	2,5	4,3
Diéthyl carbonate (DEC)	-43	127	2,8	0,6	5,2
Diméthyle carbonate (DMC)	4	90	3,1	0,8	5,1

* $t_f/^\circ\text{C}$: température de fusion

** $t_{eb}/^\circ\text{C}$: température d'ébullition

Les solvants présentés dans le Tableau 1.1 montrent des différences au niveau des températures de fusion et d'ébullition. En effet, une température d'ébullition élevée évite

l'évaporation du solvant. En regardant les températures de fusion et d'ébullition de ces solvants, il est clair qu'un électrolyte optimal ne peut être formé d'un seul solvant, mais plutôt d'un mélange de solvants. Ainsi, une faible viscosité permet aux ions de lithium une meilleure diffusion. En ce qui concerne la constante diélectrique, plus celle-ci est élevée, meilleure sera la solubilisation des sels de lithium dans les solvants organiques puisque la séparation des charges est meilleure. Ainsi, les solvants carbonates ont une excellente stabilité anodique (supérieure à 5 V vs. Li^+/Li , en exception du PC), permettant de les utiliser dans les piles Li-ion de 5 V. En effet, la décomposition de l'électrolyte donne lieu à la couche de passivation SEI qui se forme à la surface de l'anode. Celle-ci protégera l'anode et fera en sorte que la réaction fonctionne sans problèmes.^[12]

Il est important de mentionner les conductivités des électrolytes. Le Tableau 1.2 montre les conductivités ioniques de différents mélanges de solvants avec des sels de lithium [18a, 21] .

Tableau 1.2 Représentation des conductivités ioniques et de propriétés de différentes solutions de sel de lithium dans différents solvants ^[21]

Sel	Solvant	σ_{Li} (S/cm)*	Description
LiClO_4	PC	5,6	Bonne solubilité, conductivité élevée, stabilité anodique élevée et génère une faible impédance SEI, moins hygroscopique, oxydant fort réagissant avec toutes les espèces organiques à température et courant élevés
	EC/DMC	8,4	
LiAsF_6	PC	5,7	La SEI formée à l'anode est stable durant le fonctionnement de la cellule, stabilité cathodique et anodique excellente, mais toxique
	EC/DMC	11,1	
LiBF_4	PC	3,4	Moins toxique que le LiAsF_6 et plus sécuritaire que LiClO_4 , bonne stabilité à basse température, mais la conductivité ionique est modérée
	EC/DMC	4,9	
LiPF_6	PC	5,8	Commercialisé avec succès, thermiquement instable à haute température, difficultés dans la préparation et la purification
	EC/DMC	10,7	

* σ_{Li} : conductivité ionique du lithium à température ambiante

Selon le Tableau 1.2, la conductivité ionique est plus élevée lorsqu'il s'agit d'un mélange de solvants. Un mélange de solvants de différentes viscosités est préférable. Conformément à la loi de Walden, la conductivité est inversement proportionnelle à la viscosité. L'électrolyte contenant le LiPF_6 dans le mélange EC/DMC est fréquemment utilisé dans les piles au lithium-ion. La conductivité de celui-ci est toujours liquide à -30°C et présente une conductivité importante entre -30 et 50°C .^[12]

1.4.2 Électrode négative (anode)

Durant la charge, les ions de lithium sont emmagasinés au niveau de l'anode (ou l'électrode négative) soit par l'utilisation du lithium métallique, sur lequel les ions de lithium sont déposés durant la réduction, soit par l'utilisation d'un matériau d'insertion qui peut être du graphite lithié ou un oxyde de métal de transition.^[22] Les composés à base de carbone ont été utilisés au départ comme anode dans les batteries lithium. Le carbone graphitique est reconnu comme étant un composé d'intercalation. Il est formé d'une séquence périodique de feuillet de graphène avec une hybridation sp^2 et une bande interdite négligeable le rendant par le fait même très conducteur. Cependant, sa capacité est faible (372 mAh/g) comparée à celle du lithium métallique (3861 mAh/g) ou du $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ (4200 mAh/g).^[22-23] L'intercalation du lithium dans le graphite sous forme de LiC_6 est efficace en raison de la petite taille des ions de lithium intercalant dans les plans de graphène. Le prix du graphite et sa réversibilité intéressante ont mené au succès commercial de celui-ci. Le graphite chargé devient instable et forme une couche protectrice SEI favorable à la surface de celui-ci en présence des solutions électrolytiques. Cette couche permet aux ions de lithium de migrer et empêche la décomposition du solvant.^[12] Cependant, si la formation de la SEI devient abondante, la cyclabilité diminue menant au ralentissement du fonctionnement de la pile. En plus, la co-intercalation des molécules des solvants dans les couches graphitiques conduit à une large expansion de la matrice graphitique. Ceci entraîne une exfoliation et une dégradation de la structure graphitique et par la suite à la désintégration mécanique de l'électrode^[12, 24].

D'autres éléments du groupe 3, 4 et 5 ont été utilisés dans le cadre de l'amélioration des propriétés chimiques et électrochimiques au niveau de l'anode. Il s'agit ainsi de l'utilisation des éléments tels que le Si, Al, Ge, Sn, Sb et Bi, qui forment des alliages avec le

lithium à des voltages relativement bas. Ces alliages avec le lithium se caractérisent par des capacités spécifiques et volumétriques théoriques plus élevées que celles du carbone. Cependant, lors de l'intercalation du lithium, le volume de ces alliages varie énormément comparé à celui du LiC_6 .^[12] Le Tableau 1.3 présente une comparaison au niveau des volumes et des capacités chez différents composés formant l'anode :

Tableau 1.3 Comparaison des capacités et de la variation du volume de différents éléments formant des alliages^[12]

	C	Al	Si	Sn	Bi
Phase lithiée	LiC_6	Li_9Al_4	$\text{Li}_{21}\text{Si}_5$	$\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$	Li_3Bi
Capacité théorique spécifique (mAh/g)	372	2235	4010	959	385
Capacité théorique volumétrique (mAh/mL)	833	6035	9340	7000	3773
Changement de volume (%)	12	238	297	257	115

La réaction d'insertion et d'extraction des ions de lithium dans le silicium et le carbone lithié est résumée dans les Équations 1.2 et 1.3^[25]:



Il existe aussi d'autres composés utilisés comme anode tels que les oxydes de métal de transition ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), les antimonides (Li_3Sb), les aluminides (LiAl_2Cu) et les silicides (LiMg_2Si) et le lithium métallique. Les oxydes de métal de transition $\text{Li}_{3+y}\text{Ti}_{6-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq y \leq 1$) ont une structure *spinel*. Ces composés sont intéressants en raison de leur conductivité importante et leur température de transition relativement élevée.^[26] Le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)

possède une capacité théorique relativement bonne de 175 mAh/g. Les performances électrochimiques du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ peuvent être considérablement améliorées en diminuant la taille des particules du matériau actif sur une échelle nanométrique.^[26] Hydro-Québec a développé les piles lithium-ion en utilisant les nano-LTO comme anode. Plus récemment, Hydro-Québec a développé les piles au lithium-ion nanotitanate. Comparées aux piles au lithium-ion conventionnelles, elles sont plus performantes en offrant une meilleure cyclabilité. Ainsi, le temps de recharge est diminué à environ 4 min (quand la capacité est de 16 kWh). Ces performances permettent de les employer dans des stations de stockage.^[27]

Les piles au lithium-métal utilisent le lithium métallique à l'anode. Pendant la charge, le matériau d'insertion est dépourvu de lithium. Cette désinsertion est accompagnée d'une oxydation au sein du métal de transition. Les ions de lithium ainsi libérés diffusent à travers l'électrolyte vers l'électrode négative. En revanche, la réaction de réduction se déroule à l'électrode négative par la déposition des ions de lithium à la surface de celle-ci. Tandis qu'en mode de décharge de la batterie, le Li^0 s'oxyde et libère du Li^+ qui regagne l'électrode positive. Avec la répétition d'un grand nombre de cycles de charge et de décharge, la rupture de la couche de passivation (SEI) donne naissance à des dendrites. Ceux-ci continuent à croître à travers l'électrolyte et atteignent la surface de l'électrode positive menant à un court-circuit. Cela pourrait avoir des conséquences dangereuses provoquant éventuellement l'explosion de la pile.^[15] La Figure 1.7 montre la formation dendritique pendant un processus de charge et de décharge :

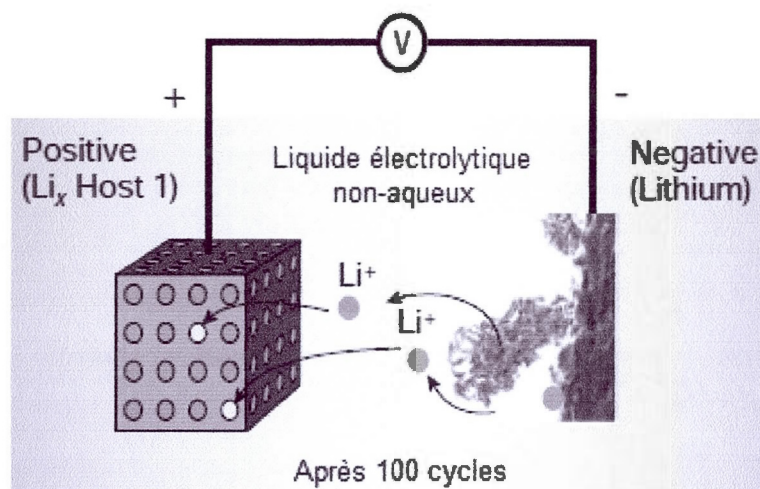


Figure 1.7 Batterie Li-métal avec la croissance dendritique à la surface du lithium suite à 100 cycles de charge et de décharge ^[15]

L'utilisation du lithium métallique nécessite un électrolyte dont le potentiel ne dépasse pas celui du lithium. Dans le cas échéant, l'électrolyte est réduit par l'électrode négative à moins qu'une couche protectrice de passivation SEI se forme. Cette couche empêche la conduction des électrons de l'électrode négative vers la LUMO de l'électrolyte. Le transfert rapide des ions lithium entre l'électrode et l'électrolyte et leur insertion dans la matière active est assuré en présence de la SEI. Cette couche de passivation assure donc une stabilité cinétique et thermodynamique à l'électrode négative.^[18a, 24a] Le risque avec le lithium métallique demeure avec sa forte réactivité avec l'air pouvant mener à l'explosion de la pile. Le lithium métallique peut être également utilisé comme anode dans les piles au lithium-polymère.^[12, 15] Dans ce cas, l'électrolyte utilisé est sous forme d'un polymère formé à partir de la dissolution d'un sel dans des macromolécules d'ions de coordination tels que le polyoxyde d'éthylène, le polythiophène ou le poly(p-phénylène).^[10b, 28]

1.4.3 Électrode positive (cathode)

Les premières piles au Li-ion introduites sur le marché en 1991 étaient constituées de l'oxyde de lithium cobalt (LiCoO₂) comme matériau de cathode. En 1996, la compagnie NEC a introduit la cathode de l'oxyde de lithium manganèse (LiMn₂O₄). Les matériaux d'insertion

de la cathode peuvent avoir des structures de type monodimensionnelle, bidimensionnelle ou tridimensionnelle.^[12]

Des considérations thermodynamiques et cinétiques sont requises afin de satisfaire aux critères pour un choix adéquat du matériau d'insertion ($\text{Li}_x\text{M}_y\text{X}_z$) de la cathode ^[12]:

- Si la structure du matériau est lamellaire (bidimensionnelle), celui-ci doit permettre au Li^+ de s'intercaler. Si la structure est mono- et tridimensionnelle, le matériau doit permettre au Li^+ de s'insérer dans la structure.
- En fonction de la teneur de Li^+ , le potentiel de l'électrode ne doit pas subir beaucoup de variations.
- Le matériau d'insertion peut atteindre une meilleure capacité gravimétrique et volumétrique en ayant une faible masse moléculaire.
- Le matériau d'insertion doit permettre d'insérer et d'extraire une large quantité de $x\text{Li}^+$ afin d'atteindre une meilleure capacité spécifique. Cela mène à un processus d'insertion et d'extraction réversible sans changements structuraux ce qui assure une meilleure cyclabilité. En ayant une capacité et un voltage élevé, la densité énergétique se trouve ainsi plus élevée.
- Le matériau d'insertion doit être stable chimiquement, électrochimiquement et thermiquement.
- Le matériau d'insertion ne doit pas être dispendieux ni toxique.

Le Tableau 1.4 représente des matériaux d'insertion qui ont plus souvent été étudiés durant les 20 dernières années :

Tableau 1.4 Matériaux de cathode représentés avec leur potentiel électrochimique, M désigne un métal de transition et x, y, z désignent les ratios atomiques des éléments dans la structure du matériau ^[12]

Potentiel (V) vs. Li^+/Li	Matériaux de cathode
5	$\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($x \geq 0,5$)
4	LiNiO_2 , LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{M}_y\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$
4-3	LiMnO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$
3,5	LiFePO_4
3	Mn spinelles, Li_xMnO_2 , $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_z$
2	S et les polysulfides
1,5	FeS_2

Les matériaux d'insertion LiCoO_2 , LiMn_2O_4 et LiFePO_4 ont été étudiés longtemps depuis leur développement. Les trois matériaux possèdent des structures et des propriétés différentes. Leurs structures sont représentées dans la Figure 1.8 :

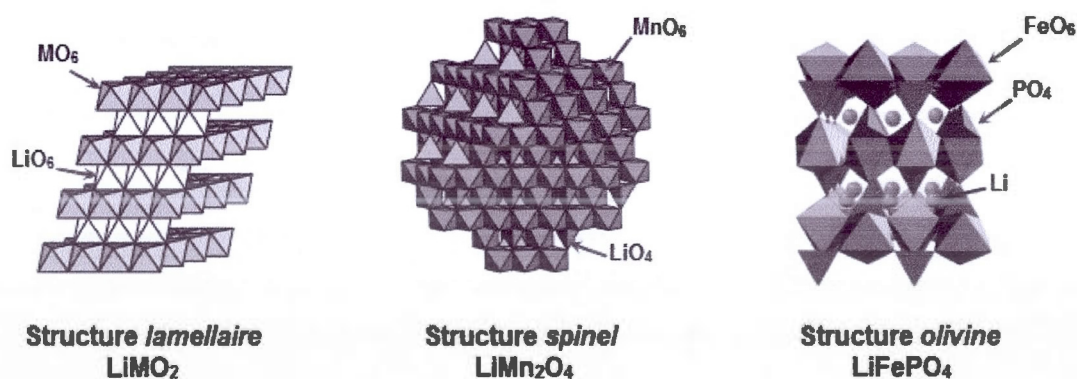


Figure 1.8 Structure lamellaire du LiMO_2 , spinelle du LiMn_2O_4 et olivine du LiFePO_4 ^[29]

1.4.3.1 Cathodes de structure lamellaire

La structure *lamellaire* sous forme de LiMO_2 ($M=\text{V, Co, Mn, Fe, Cr, Ni}$) est une structure cristalline en couches bidimensionnelles à partir de laquelle les ions de lithium s'intercalent de façon réversible en deux dimensions. Ces oxydes se caractérisent par une bonne conductivité ionique et électronique. Le potentiel électrochimique du couple M^{4+}/M^{3+} est localisé entre 4 et 5 V par rapport au lithium. Le LiCoO_2 fut le premier oxyde lamellaire proposé par John Goodenough en 1980. Cependant, son développement a pris du retard en raison de son potentiel (4 V) qui n'était pas approprié avec les électrolytes disponibles à l'époque. Dix ans plus tard, celui-ci fut le premier matériau d'électrode positive commercialisé pour les piles Li-ion. Des matériaux tels que le $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{Al}_2\text{O}_2$ ^[30] et récemment le $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ^[31] sont considérés des compétiteurs au LiCoO_2 . Ces matériaux se caractérisent par un coût moins cher, une densité d'énergie et une puissance plus importante et ils sont relativement plus sécuritaires.^[29a]

Selon la Figure 1.8, le LiCoO_2 est basé sur des " plaques " de MO_2 dont le métal M possède une coordination octaédrique séparée par des couches de lithium (le lithium est également en coordination octaédrique). À partir des couches des structures hexagonales O_3 , le Li^+ peut être complètement extrait en subissant de différents changements de phase. En effet, la désinsertion du lithium induit un élargissement de la distance intercalaire en raison de la répulsion des plaques et mène à une instabilité structurale irréversible lorsque la quantité sortie de $x\text{Li}^+$ est élevée à la fin de la charge.^[29a]

Depuis que le LiCoO_2 est utilisé comme matériau de cathode positive, des doutes sur la sécurité lors de son utilisation ont été mis en évidence. En effet, de nombreux accidents ont apparu au début de sa conception. L'instabilité de ce matériau est illustré dans la Figure 1.9 :

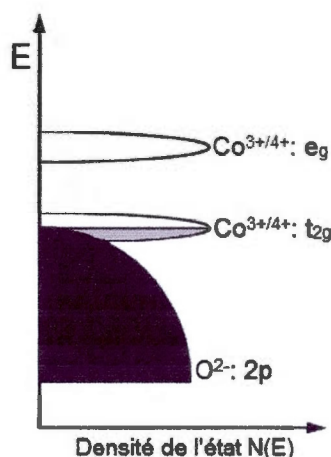


Figure 1.9 Diagramme de l'énergie orbitale du métal (d) et du non-métal (p) dans le $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ ^[12]

À partir de la Figure 1.9, un recouvrement est présent de l'orbital d du couple $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ et de l'orbitale $2p$ de l'oxygène. Le système $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ possède un potentiel à circuit ouvert $V_{oc} = 4$ V par rapport au lithium pour les ratios atomiques $0 < x < 0,5$. Lorsque la délithiation dépasse 50 % ($x > 0,5$), un réchauffement de la cellule mène à la formation de peroxyde à la surface du matériau suivi par un dégagement de dioxygène représenté dans l'Équation 1.4 ^[18a]:



En raison de ce recouvrement orbitalaire, le LiCoO_2 ne peut pas atteindre complètement sa capacité de 273 mAh/g. Seulement la moitié de la quantité de lithium ($x = 0,5$) peut être insérée et désinsérée conduisant à une capacité aux alentours de 140 mAh/g et une densité énergétique d'environ 150 Wh/kg. ^[18a]

En dépit de ces limitations, ce matériau de cathode est toujours utilisé dans les piles au lithium-ion dans les dispositifs électroniques grâce à sa densité énergétique, son potentiel opérationnel et sa cyclabilité élevés. En raison de ces limitations, J. B. Goodenough et M.M. Thackeray ont envisagé la possibilité d'utiliser un oxyde tridimensionnel, d'où le développement de la structure *spinelle* LiMn_2O_4 .

1.4.3.2 Cathodes de structure *spinelle*

Les oxydes de formule LiM_2O_4 ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}$) ayant une structure *spinelle* ne sont pas nombreux. Le LiMn_2O_4 a été proposé initialement par Thackeray en 1983 comme matériau de cathode dans les piles au Li-ion.^[32] Ce matériau a suscité de l'intérêt pour plusieurs raisons : le Mn est moins cher et moins toxique que le Co et il possède un potentiel opérationnel de 4,1 V par rapport au lithium et une bonne conductivité ionique et électronique.^[12, 33]

La conductivité électronique (σ_e) est assurée par l'interaction directe de type M-M dans l'arrangement des octaèdres MO_6 (*edge-shared*). Ainsi, la conductivité ionique (σ_{Li}) est renforcée par l'interconnexion interstitielle des sites de lithium dans la charpente *spinelle* tridimensionnelle et permet une diffusion en trois dimensions du Li^+ .^[12]

Théoriquement, deux ions de lithium par formule LiM_2O_4 peuvent être insérés et désinsérés de façon réversible. Le processus d'extraction (ou d'insertion) de deux ions de lithium est réalisé en deux étapes et à deux différents potentiels, soient 3 et 4 V. Lorsque le lithium est inséré et désinséré, la structure subit une transition de phase. La première phase est la phase cubique *spinelle* $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ alors que la seconde phase est tétragonale *spinelle* $\text{Li}_2[\text{Mn}_2]\text{O}_4$. Les deux phases se distinguent par une différence des niveaux énergétiques. La transition de la phase cubique à celle tétragonale est due à la distorsion Jahn-Teller.^[12] En raison de cette distorsion, la capacité spécifique au potentiel de 3 V peut diminuer progressivement pendant le cycle de charge et de décharge. Pour cela, le LiMn_2O_4 ne peut être utilisé comme cathode qu'à 4 V avec une capacité de 120 mAh/g au lieu de 148. Cette capacité correspond à une extraction/insertion de 0,4 unité de lithium par Mn. Les recherches ont montré que même à 4 V, la capacité peut baisser progressivement, lorsque la température opérationnelle est de 50°C.^[33] La distorsion Jahn-Teller peut survenir également suite à des difficultés pendant le cyclage menant à la dissolution du Mn dans l'électrolyte selon l'Équation 1.5 :



Des solutions ont été amenées afin d'améliorer la capacité du LiMn_2O_4 par exemple la formation de défaut dans la structure *spinel* $\text{LiMn}_2\text{O}_{4+\delta}$. En effet, en augmentant le degré d'oxydation du Mn suite à la hausse de la teneur de l'oxygène, ou en effectuant une substitution cationique qui donne $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$ et Cu). Cette alternative peut contourner le problème de la distorsion de Jahn-Teller. Une autre solution pour améliorer la cyclabilité est en modifiant la surface du LiMn_2O_4 par des oxydes tels que LiCoO_2 , V_2O_5 , Al_2O_3 ou MgO . Cette approche limite la possibilité de dissolution du Mn lors du contact avec l'électrolyte.^[12, 33]

D'autres matériaux appartenant à la structure *spinel* existent tels que LiTi_2O_4 et LiV_2O_5 . Le LiTi_2O_4 a été utilisé comme anode dans les piles au lithium. En couplant le LiMn_2O_4 comme cathode avec le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comme anode, une nouvelle génération de batteries a été développée^[33].

1.4.3.3 Cathodes de structure *olivine*

Padhi et coll.^[34] furent les premiers à démontrer que le lithium peut être réversiblement désinséré de la structure LiFePO_4 à un potentiel opérationnel à environ 3,5 V vs. Li^+/Li . Ce matériau est ainsi devenu le choix préférentiel de l'insertion et la désinsertion du lithium dans les structures polyanioniques.^[29a] Le LiFePO_4 possède des propriétés intéressantes comme la stabilité chimique, structurale, thermique et électrochimique. Ces propriétés ont mené à une utilisation sécuritaire et à une bonne cyclabilité. En plus, les éléments qui constituent la structure de LiFePO_4 ne sont pas nocifs à l'environnement. La capacité théorique du LiFePO_4 est de 170 mAh/g à un potentiel de 3,45 V vis-à-vis le lithium. Ce qui limite son utilisation, c'est l'impossibilité d'effectuer un grand nombre de cycle de charge et de décharge à haut régime. Ainsi, la cinétique du coefficient de diffusion du lithium se trouve affaiblie (10^{-14} à $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$).^[13]

Le LiFePO_4 nommé également triphylite, adopte une structure *olivine*. Des octaèdres LiO_6 et FeO_6 ainsi que des tétraèdres de PO_4 , constituent la charpente polyoxyanionique du cristal LiFePO_4 . La symétrie adoptée par ce matériau est orthorhombique avec un groupe d'espace de type *Pmnb* ou *Pnma*.^[29a] Le lien entre le phosphore et l'oxygène dans le $(\text{PO}_4)^{3-}$

est fort et stabilise l'oxygène lorsque le matériau est complètement chargé. Cela empêche le dégagement de l'O₂ et offre une excellente stabilité et sécurité comparée au LiCoO₂. En plus, les squelettes des PO₄ sont stables thermiquement.^[13] Dans la Figure 1.10 est représentée la structure du LiFePO₄ dans laquelle se trouvent les octaèdres FeO₆, les tétraèdres de PO₄ et les canaux unidimensionnels de lithium :

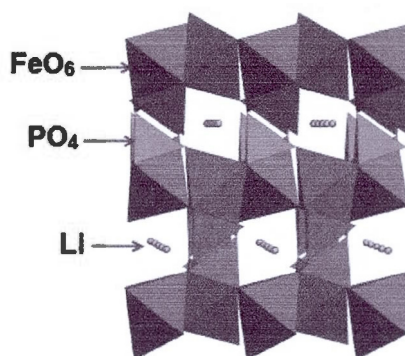


Figure 1.10 Représentation de la structure cristalline du LiFePO₄ montrant les octaèdres FeO₆, les tétraèdres PO₄ et les canaux unidimensionnels de Li à travers le plan [010] ^[29a]

La conductivité électronique (σ_e) est appauvrie du fait que les octaèdres FeO₆ ne forment pas un réseau continu et sont séparés par les atomes d'oxygène du PO₄³⁻. La conductivité électronique (σ_e) du LiFePO₄^[13] est faible par rapport au LiCoO₂ et le LiMn₂O₄.^[21, 35] Le Tableau 1.5 montre les valeurs du coefficient de diffusion du lithium ainsi que la conductivité électronique de ces trois matériaux de cathode :

Tableau 1.5 Propriétés physiques de matériaux de cathode, dont D_{Li} désigne le coefficient de diffusion du lithium et σ_e désigne la conductivité électronique du matériau ^[21]

Matériau de cathode	D_{Li} (cm ² /s)	σ_e (S/cm)
LiCoO ₂	10^{-10} à 10^{-8}	10^{-4}
LiMn ₂ O ₄	10^{-11} à 10^{-9}	10^{-6}
LiFePO ₄	10^{-14} à 10^{-15}	10^{-9}

Contrairement aux oxydes *lamellaires* et *spinelles*, la diffusion du Li dans la triphylite est unidimensionnelle. La migration du lithium s'établit le long du canal [010] avec une trajectoire courbée entre les sites de lithium adjacents. La diffusion du lithium ne peut pas s'effectuer à travers les couches de Fe-O et son chemin se trouve ainsi bloqué. La diffusion ionique du lithium dans le LiFePO_4 a été déterminée par des calculs théoriques, soit $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ comparée à $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour le FePO_4 , ces valeurs sont relativement élevées. En fait, la présence d'une impureté ou d'un défaut structural bloque le chemin du lithium. Le lithium ne pourra ainsi contourner les sites bloqués et sa diffusion prendra fin comme le montre la Figure 1.11. Ceci explique un coefficient de diffusion inférieur à la valeur théorique. ^[13]

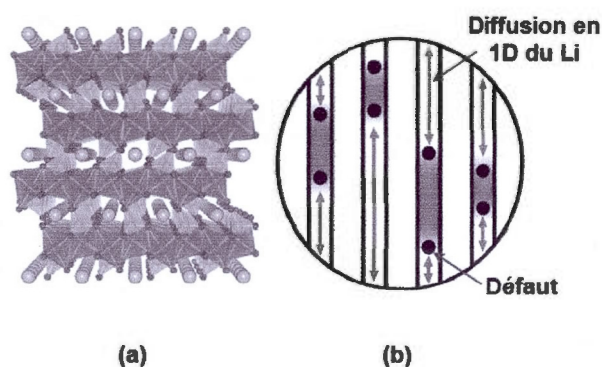


Figure 1.11 (a) Structure cristalline du LiFePO_4 montrant le chemin de diffusion unidimensionnel du lithium le long de la direction [010] (b) présentation d'un défaut structural bloquant le chemin de la diffusion du lithium ^[13]

Avant de subir une charge ou une oxydation, le ratio atomique x dans le $\text{Li}_{(x)}\text{FePO}_4$ de structure *olivine* est égal à 1. Lorsque le matériau est chargé, le lithium commence à se désinsérer au fur et à mesure jusqu'à ce que la structure soit dépourvue complètement de lithium et devient ainsi *hétérosite* ($\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$, où $x=1$) comme le montre la Figure 1.12 :

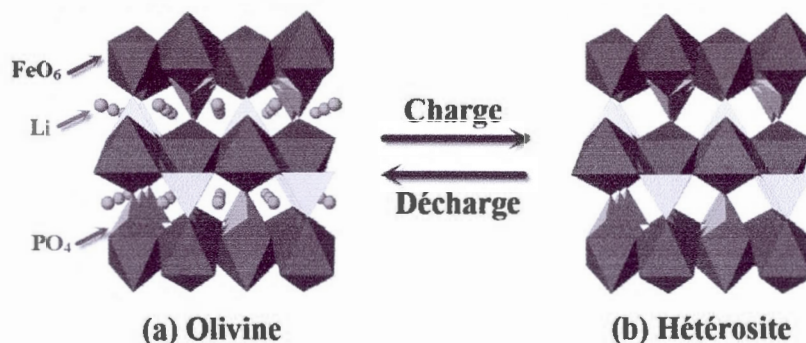


Figure 1.12 (a) Structure *olivine* du LiFePO_4 avant la charge (b) structure *héterosite* du FePO_4 après la charge ^[36]

Les paramètres de mailles du LiFePO_4 et du FePO_4 sont représentés dans le Tableau 1.6 :

Tableau 1.6 Paramètres de maille calculés pour les composés LiFePO_4 et FePO_4 ^[23a, 37]

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
LiFePO_4	10,338	6,011	4,695	291,100
FePO_4	9,821	5,792	4,788	272,300

1.4.3.4 Structure *olivine* du $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$

Le LiFePO_4 a été reconnu pour ses performances électrochimiques relativement élevées. Un autre matériau de structure *olivine*, soit le LiMnPO_4 est considéré plus prometteur comparée au LiFePO_4 , en raison de son potentiel redox de 4,2 V vs. Li^+/Li qui offre une meilleure densité énergétique.^[38] Ce potentiel est considéré optimal pour les électrolytes actuels. En effet, il est suffisamment élevé pour maximiser la densité énergétique dans les limites de stabilité des électrolytes qui consistent en des solvants de carbonates organiques. Cependant, la capacité pratique que peut atteindre ce matériau est d'environ 140 mAh/g (à C/15 entre 2,0 et 4,5 V vs. Li^+/Li), inférieure à la capacité pratique que peut atteindre le LiFePO_4 .

Même si les études sur la stabilité électrochimique du LiMnPO_4 sont encore limitées, Li et coll.^[38a] ont démontré la présence de la réaction réversible du Mn (II) à Mn (III) dans le LiMnPO_4 et la présence d'une distorsion de Jahn-Teller dans le Mn (III) du MnPO_4 . Il demeure que la stabilité chimique du LiMnPO_4 est similaire à celle du LiFePO_4 en raison du bon recouvrement orbitalaire entre l'oxygène et le phosphore.^[39]

À partir des propriétés du LiMnPO_4 et du LiFePO_4 , il était possible de développer le $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$ qui devrait en principe posséder une meilleure capacité à charger et à décharger à haute vitesse comparée au LiMnPO_4 . En dopant le LiMnPO_4 avec du Fe, la conductivité et la stabilité sont améliorées.^[40] Les recherches se sont ensuite accentuées sur les ratios atomiques du Fe et du Mn qui pourraient fournir des meilleures performances.^[38b] Ainsi, la structure *olivine* du $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$ est représentée dans la Figure 1.13 :

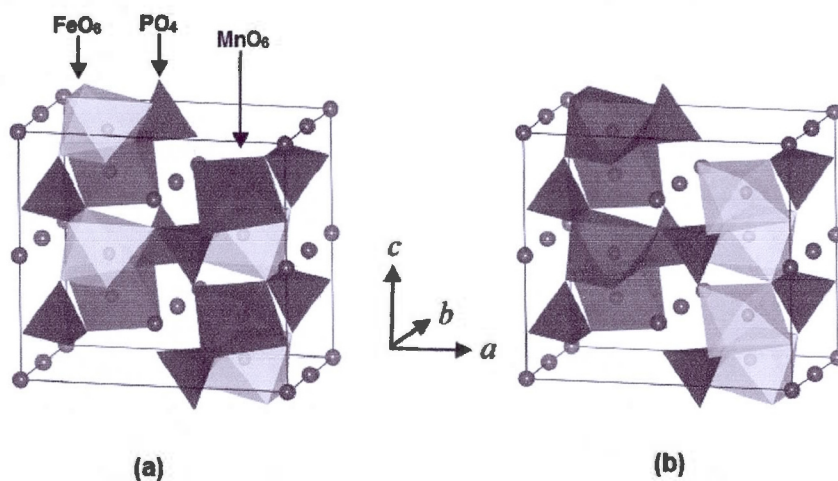


Figure 1.13 Structure *olivine* du $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$ montrant deux configurations de Fe/Mn (a) les octaèdres FeO_6 et MnO_6 en alternance régulière (b) plans distincts du FeO_6 et du MnO_6 ^[41]

Le potentiel redox des ions de Fe dans les composés *olivines* est inférieur à celui des ions de Mn. Ainsi, il serait important de maximiser le ratio Mn/Fe dans le $\text{Li}(\text{Fe}_y^{2+}\text{Mn}_{1-y}^{2+})\text{PO}_4$, de ce fait, plus de capacité sera assurée dans le domaine de haut voltage.^[38b] Le potentiel du $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$ de 3,4 à 4,1 V vs. Li^+/Li ne décompose pas les électrolytes organiques et permet d'obtenir de bonnes densités énergétiques.^[37b] Par contre, à 4,1 V, il faut

que le Fe coexiste avec le Mn dans le site 4c octaédrique pour que la capacité de 170 mAh/g soit atteinte complètement.^[42]

Selon les travaux de Padhi sur le $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$ ($y = 0,25 ; 0,50 ; 0,75 ; 1,0$), la largeur du plateau à 4,1 V correspond au couple $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ et le potentiel du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est situé à 3,4 V. La largeur du plateau à 4,1 V augmente en fonction de la composition de (y) de Mn dans le $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$. Cependant, la capacité diminue progressivement lorsque y dépasse 0,75.^[34]

Les recherches sont toujours en cours afin d'étudier la cyclabilité du $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$. Ce matériau a tous les critères pour être le prochain matériau de cathode dans les batteries au lithium. Cependant, la faible conductivité ionique du lithium et la possibilité de dissolution du Mn demeurent des problèmes à résoudre.

1.5 Modèles d'insertion dans le LiFePO_4

De nombreux modèles ont été développés afin d'expliquer le mécanisme d'insertion du lithium pendant la charge et la décharge dans le LiFePO_4 . Le mécanisme de l'existence des deux phases a été initialement suggéré en 1997 par Padhi et coll.^[34] par le raffinement des données obtenues par la diffraction des rayons X (DRX). Par la suite, Delacourt avait établi le diagramme de phase du Li_xFePO_4 en fonction de la teneur de lithium x et de la température.^[43]

Le modèle suggéré par Padhi est basé sur le concept du "*shrinking core*" nommé aussi "*core-shell*" présenté dans la Figure 1.14.^[34] Ce modèle est un mécanisme de croissance à trois dimensions.^[44] Il a été renforcé par Srinivisan et Newman par des tests électrochimiques, dans lesquels ils ont démontré un comportement asymétrique entre la charge et la décharge, ceci a été plus tard supporté par les études DRX *in situ*.^[45]

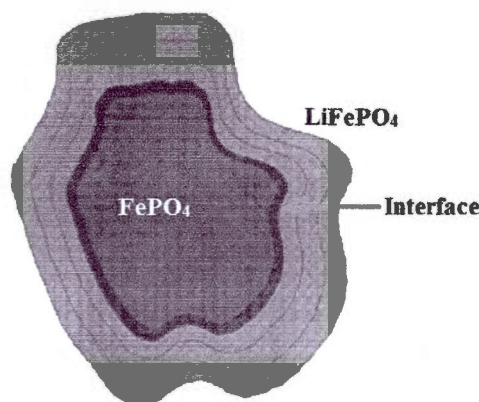


Figure 1.14 Représentation de l'interface $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ d'insertion du lithium dans une particule de FePO_4 ^[34]

Padhi avait suggéré que l'étape déterminante de la performance d'un matériau pendant le cyclage est en relation avec la diffusion du lithium via une interface réduite ($\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$) où le lithium est réinséré dans la structure de FePO_4 . Alors que la surface du FePO_4 est réduite dans le modèle de Padhi, la quantité de lithium qui peut traverser par le biais de l'interface est insuffisante pour maintenir le courant. Cela conduit à une diminution de la capacité à des densités de courant élevées. Ainsi, en réduisant la taille des particules, il est donc possible d'insérer et de retirer une quantité plus importante de lithium puisque le chemin de celui-ci est réduit. ^[34, 46]

Andersson a étudié la désinsertion et la réinsertion du lithium par voie électrochimique en effectuant des caractérisations DRX *in situ* et par spectroscopie Mössbauer. Ils ont trouvé que la quantité de lithium désinséré pendant ce premier cycle est supérieure à celle dans le cycle qui suit menant à une perte de capacité. Cette perte pourrait être attribuable à deux facteurs qui sont couplés ensemble. Le premier facteur : le mécanisme d'insertion et d'extraction du lithium est au sein d'une particule active de LiFePO_4 . Le deuxième facteur : les propriétés du matériau de l'électrode ont un impact sur la performance de l'électrode, telles que la taille des particules, la dispersion de la forme, les constituants de l'agent liant. Les deux mécanismes d'insertion du lithium dans le LiFePO_4 proposés par Andersson sont représentés dans la Figure 1.15 ^[46].

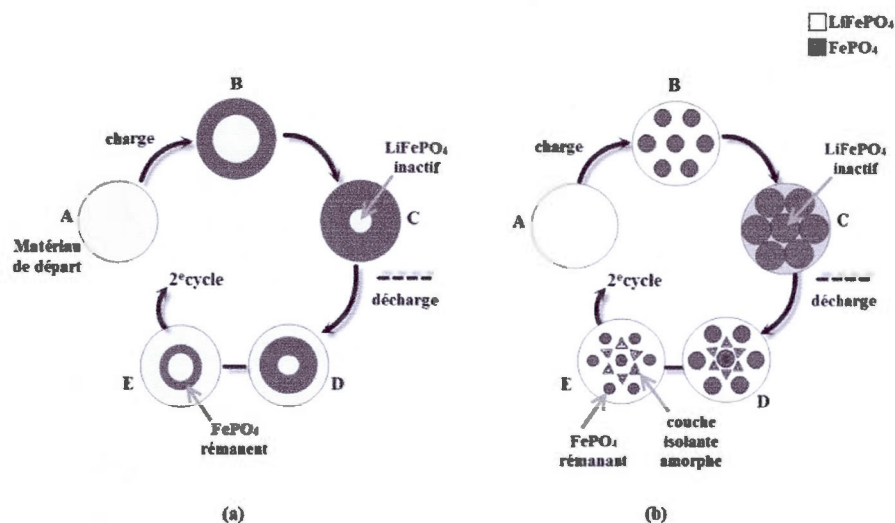


Figure 1.15 Illustration des deux mécanismes ou modèles d'insertion du lithium dans une particule de LiFePO_4 (a) modèle radial (b) modèle mosaïque ^[46]

Le modèle radial d'Andersson dépend d'un processus impliquant le rayon, dans lequel l'interface $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ se déplace vers l'intérieur à travers chaque particule alors que la région extérieure se convertit en FePO_4 . Dans ce processus, les ions de lithium et les électrons diffusent dans la nouvelle phase de FePO_4 formée. La perte de capacité dans ce modèle est due au LiFePO_4 non converti dans la partie C de la Figure 1.15 (a) puisqu'il n'est pas possible de faire extraire suffisamment tous les ions de lithium et les électrons. Dans le modèle mosaïque, l'insertion et l'extraction du lithium peut apparaître à plusieurs endroits de la particule. La perte de capacité est due au chevauchement des régions séparées de lithium extrait, ainsi en même temps, les zones isolées du LiFePO_4 inactif se forment dans l'étape C de la Figure 1.15 (b). Les deux modèles peuvent se rencontrer et se superposer et il demeure que le processus est limité par la faible diffusion des ions de lithium et la faible conductivité électronique dans la phase FePO_4 . ^[46]

Srinivisan et Newman ont utilisé le modèle "*core-shell*" afin d'expliquer leurs résultats électrochimiques. Ils ont remarqué que ce modèle ne représente pas parfaitement le comportement du LiFePO_4 et que des considérations supplémentaires doivent être prises en évidence. Selon Srinivisan, le chemin de diffusion du lithium préférentiel est le long d'une direction cristallographique ce qui concorde avec le modèle "*domino-cascade*" de Delmas.

Cependant, lors de l'élaboration de ce modèle, il y avait un manque d'information et donc le mécanisme de charge et de décharge a été modélisé selon le modèle "*shrinking core*".^[44-45] Le modèle de Srinivasan et Newman est représenté dans la Figure 1.16:

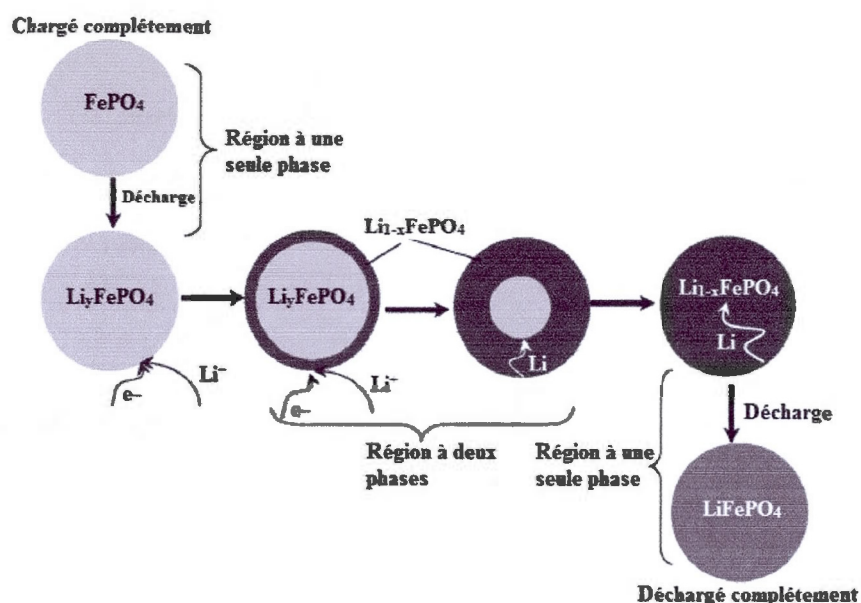


Figure 1.16 Modèle d'insertion du lithium proposé par Srinivasan et Newman ^[45]

Par la suite, l'équipe de Laffont ^[47] a utilisé la spectroscopie des pertes d'énergie EELS (*electron energy loss spectroscopy*) pour remarquer que les nanoparticules de Li_xFePO_4 sont toujours constituées d'un noyau de FePO_4 et un "corps" de LiFePO_4 . Ceci est ainsi en contradiction avec le modèle classique "*core-shell*". Ils ont donc proposé le modèle "*radial core-shell model*", qui est une version anisotropique du "*core-shell*". Leur modèle tient compte du fait que la diffusion du lithium s'effectue le long de la direction de l'axe *b*. Ainsi, durant la lithiation, le lithium est inséré dans la structure FePO_4 par le biais des extrémités de la particule. Alors que pendant la délithiation, l'extraction commence à partir du milieu.^[47-48] Leur modèle est représenté dans la Figure 1.17:

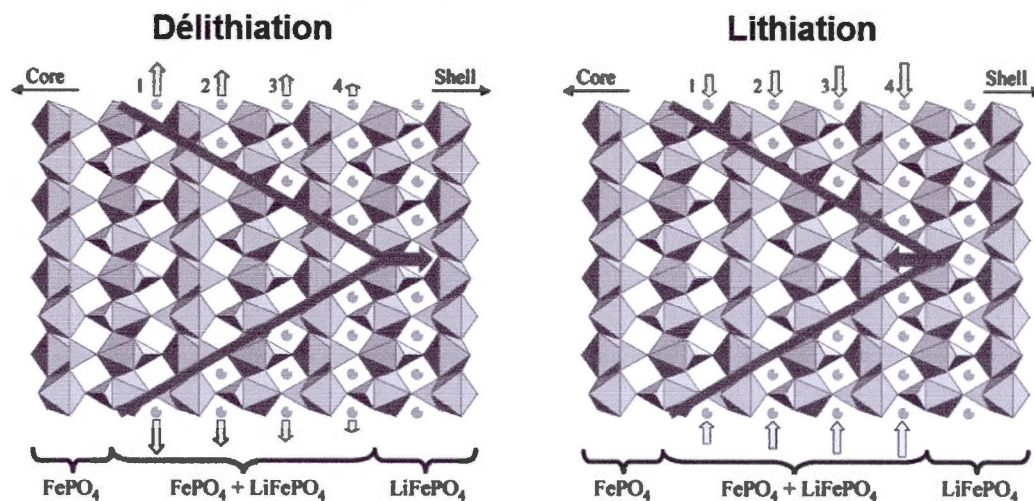


Figure 1.17 Représentation du modèle "radial core-shell" proposé par Laffont ^[47]

En 2008, l'équipe de Delmas a apporté une nouvelle approche en proposant un nouveau modèle d'insertion, soit le "*domino-cascade*" ^[49]. Ils ont utilisé la DRX et la microscopie électronique à transmission à haute définition (HRTEM) pour confirmer la transformation des deux phases. Dans leur modèle, la HRTEM a montré que les nanoparticules sont soit complètement lithié ou complètement délithié. Le processus de désintercalation procède par le biais d'une onde élastique transversale qui se déplace à travers le cristal en entier dans la direction de l'axe a comme le montre la Figure 1.18. Alors que les ions de lithium migrent le long de la direction de l'axe b . La relaxation de l'onde élastique associée à la délithiation (charge) accélère le déplacement de l'interface $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ et par conséquent accélère la transformation de phase. Ce modèle explique le comportement asymétrique de l'électrode et que la délithiation est plus facile que la lithiation. ^[29a, 49]

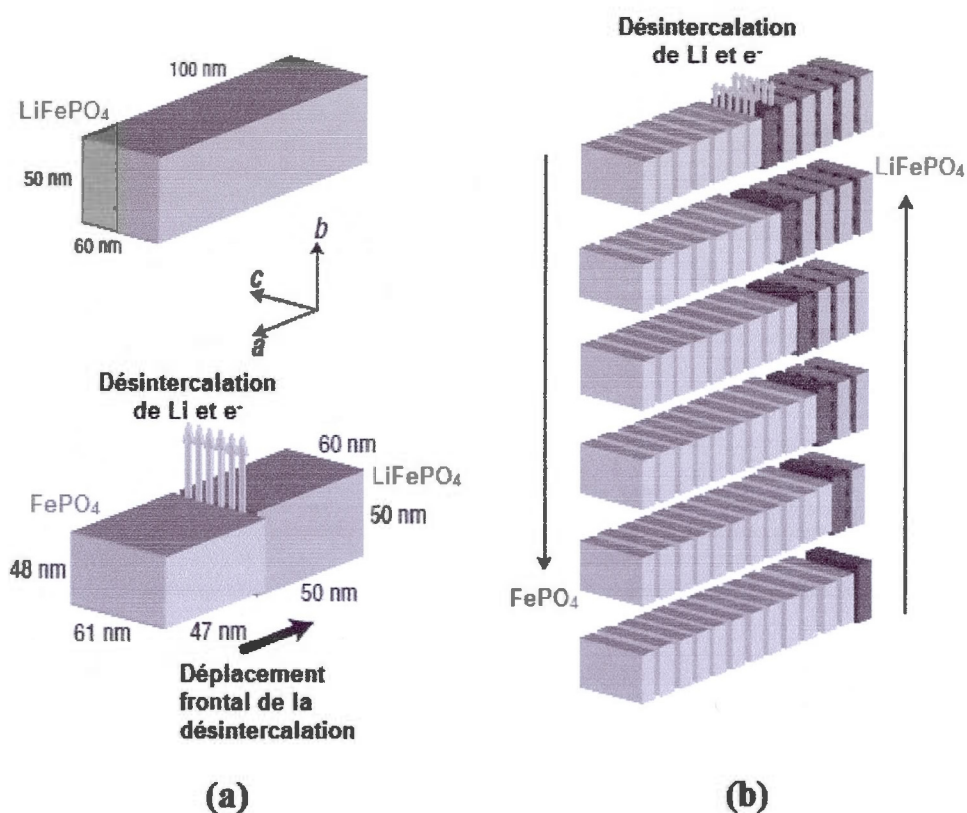


Figure 1.18 Illustration du mécanisme "domino-cascade" pour le processus d'insertion/d'extraction dans le LiFePO_4 (a) schéma montrant une observation des souches qui apparaissent lors de l'intercalation du lithium (b) représentation de couches du mécanisme d'insertion/d'extraction du lithium dans le LiFePO_4 [49-50]

Ramana et son groupe ont proposé le modèle "*spinodal*" et celui-ci prend en considération l'existence de deux phases Li_xFePO_4 et $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$. Ce modèle a été déterminé par des tests HRTEM et par la spectroscopie Raman ainsi que par des calculs thermodynamiques.^[51]

À partir des observations expérimentales, tous les modèles ont été développés pour prédire la présence de deux phases dans le système du LiFePO_4 .

1.6 Profil de voltage du LiFePO_4

Le profil de voltage du LiFePO_4 dans la Figure 1.19 est caractérisé par un plateau de potentiel à 3,45 V vs. Li^+/Li résultant de la coexistence des deux phases *olivine* à *hétérosite*.^[52]

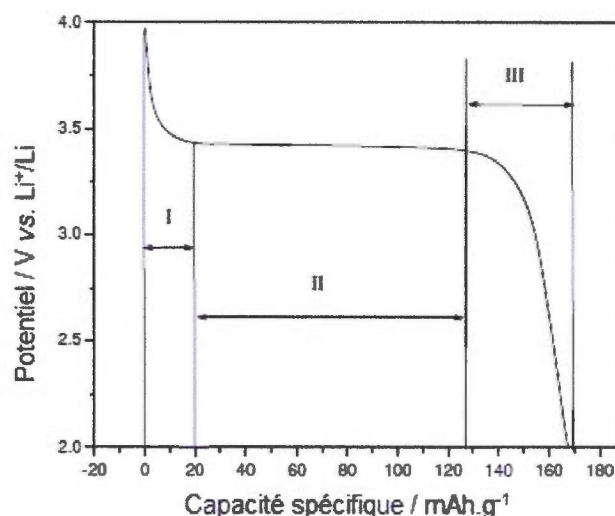


Figure 1.19 Profil de voltage du LiFePO_4 ^[52]

Trois régions de potentiel contrôlent la durée de vie d'une pile. Au début de la région I, une surtension est présente correspondant à la chute ohmique. Celle-ci est due à la résistance de la solution et de l'électrode. La polarisation est activée dans cette région qui est contrôlée par la cinétique. À ce stade, l'intérieur de la particule de $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$ est appauvri en lithium et le fer a une valence de III. Dans la région (II), les deux phases coexistent et le potentiel demeure constant et indépendant du degré de l'intercalation du lithium. Cette région est contrôlée par les lois de la thermodynamique. Vers la fin de la décharge, le potentiel commence à diminuer pour atteindre la fin de la polarisation. Dans cette région le fer a une valence de (II). La fin de la courbe de décharge détermine la capacité spécifique du matériau.

La pente du profil est liée au degré de l'intercalation ou à la résistance de transfert de masse (R_{mt}). Les variations de potentiel dû à la R_{mt} augmentent en fonction du courant de décharge. La vitesse de cyclage a un effet sur l'allure du profil de décharge. Différentes

densités de courant peuvent être imposées, ainsi plus de capacité peut être atteinte en diminuant la vitesse de cyclage. Lorsque cette vitesse est augmentée, les ions de lithium ne sont plus capables de porter la charge puisque le processus est forcé et le voltage est donc diminué marquant la fin du processus.

1.7 Les limitations dans le LiFePO_4

Le LiFePO_4 possède une capacité théorique de 170 mAh/g lorsque la délithiation est complète. Cependant, cette capacité ne peut être atteinte complètement, principalement en raison de la faible conductivité électronique et ionique. Ainsi, les premiers tests de délithiation du Li_xFePO_4 ont donné une valeur de seulement $x = 0,6$ atomes de Li/formule ^[34]. Des recherches ont été élaborées et développées afin d'améliorer les performances électrochimiques du LiFePO_4 .

1.8 Optimisation et amélioration des performances du LiFePO_4

La faible conductivité ionique du LiFePO_4 peut être améliorée en réduisant la taille des particules à l'échelle nanométrique ce qui réduit le chemin de diffusion des ions de lithium. Le LiFePO_4 possède une conductivité électronique faible de 10^{-10} S/cm, laissant considérer que le comportement électronique du LiFePO_4 est celui d'un isolant. ^[53] Des méthodes ont été développées dans l'intention d'augmenter les performances du LiFePO_4 . Ces méthodes sont représentées dans les sous-sections suivantes.

1.8.1 Revêtement de la surface des particules

Le revêtement de la surface du LiFePO_4 avec du Cu, du Ag, du carbone ou avec des polymères conducteurs augmente la conductivité électronique du LiFePO_4 et donc ses performances électrochimiques sont améliorées. ^[13] L'ajout des métaux n'est pas parfaitement efficace puisque la dispersion de ceux-ci n'est pas uniforme à la surface des particules. En plus, l'oxydation du métal forme des films isolants ou des ions solubles qui peuvent affecter

l'électrode négative. L'utilisation de métaux dispendieux n'est pas pratiquement économique pour des applications à grande échelle.

L'ajout de polymères conducteurs comme le polypyrrole (Ppy) ^[54] ou le polyéthylènedioxythiophène (PEDOT)^[55] est une autre méthode pour augmenter la conductivité électronique. L'ajout du PEDOT sur du LiFePO_4 partiellement délithié a donné de bons résultats de cyclabilité. L'EDOT a été utilisé dans ce type de réaction en raison de son potentiel redox proche de celui du $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ et de sa conductivité électronique considérablement élevée ^[55-56]. Le PEDOT est ajouté à du LiFePO_4 délithié non revêtu (*uncoated*) selon la Figure 1.20:

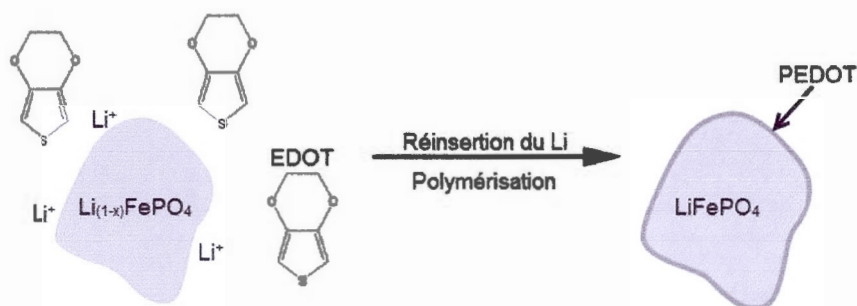


Figure 1.20 Réaction de polymérisation de l'EDOT, l'insertion du lithium dans le $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$ mène à l'oxydation de l'EDOT qui se dépose en formant un polymère conducteur (PEDOT) sur la surface solide du LiFePO_4 ^[55]

1.8.2 Synthèse du LiFePO_4 avec le revêtement de carbone

La synthèse du LiFePO_4 avec un revêtement de carbone augmente sa conductivité électronique. L'utilisation du carbone représente un atout pour son coût abordable par rapport aux autres additifs conducteurs. Son introduction durant ou après la synthèse du LiFePO_4 est relativement simple. Lorsque les particules de LiFePO_4 sont nanométriques et revêtues par du carbone, les performances du LiFePO_4 sont augmentées davantage. Pour l'obtention d'une capacité élevée, il est donc nécessaire de réduire la quantité de carbone et améliorer la qualité du revêtement. ^[13]

1.8.3 Ajout du carbone pour l'amélioration des performances d'une électrode composite

Afin de maintenir une charge et une décharge rapide dans une batterie, le transport des électrons et des ions de lithium doit être également rapide. Le carbone conducteur (noir de carbone, graphite, fibres de carbone) ajouté avec un agent liant à un matériau de cathode, active celui-ci et augmente la conductivité de l'électrode composite. En réduisant la taille des particules du LiFePO_4 , plus de carbone est utilisé afin d'assurer une meilleure connectivité du matériau activé. L'obtention d'une dispersion parfaite du carbone avec du LiFePO_4 actif est un autre défi à relever. Afin de faciliter une meilleure dispersion, l'addition d'un surfactant est couramment utilisée.^[13] Normalement, l'ajout d'un pourcentage de 2,5% (p/p) de carbone est requis afin d'atteindre une conductivité élevée et d'augmenter considérablement la capacité spécifique et d'assurer une meilleure cinétique.

Les électrons sont répartis sur toute la surface des particules à travers la couche de carbones pendant la charge et la décharge. Cette répartition d'électron améliore la cinétique et la réversibilité des cycles d'insertion et de désinsertion du lithium.^[57] La Figure 1.21 met en évidence le chemin de transfert d'électron dans des particules de LiFePO_4 revêtues et non revêtues par du carbone :

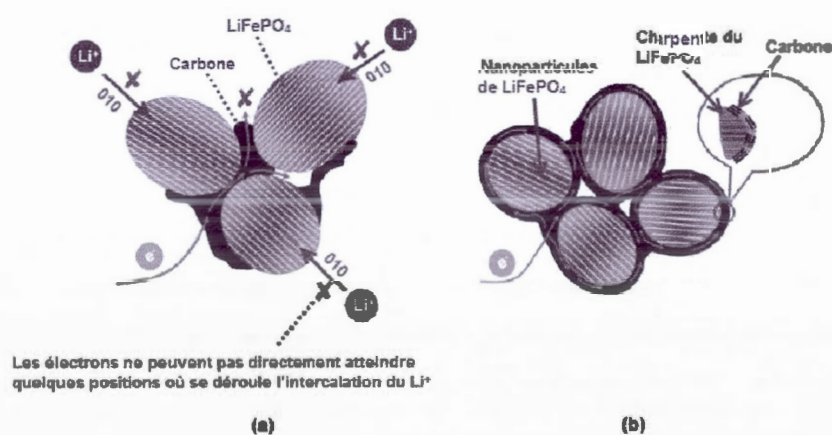


Figure 1.21 Représentation du (a) chemin de transfert d'électron des particules de LiFePO_4 partiellement revêtues par du carbone (b) conception de la structure idéale de nanoparticules de LiFePO_4 revêtues uniformément de carbone ^[13]

L'autre méthode d'ajout de carbone à la surface des particules est en utilisant des précurseurs organiques ou des couches fines de polymère comme le sucre, l'acétate de cellulose et des polycycliques modifiées.^[13, 58]

1.8.4 Dopage avec des cations supervalents

Goodenough et Armand ont été les premiers à mentionner le dopage du LiFePO_4 avec des cations supervalents. Cette méthode a ensuite été rapportée par Chung^[59] afin d'améliorer la conductivité dans le *bulk* et d'augmenter de huit ordres de grandeur la conductivité électronique. Nazar et coll.^[60] ont rapporté que le nanoréseau de phosphides riches en métaux peut également augmenter la conductivité électronique.^[61] Islam et coll.^[62] ont par ailleurs étudié le comportement du dopage avec les techniques de simulation atomistique. Ils ont indiqué que le dopage supervalent (Ga^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+}) sur les sites du lithium ou du métal de transition est énergétiquement défavorable et n'augmente pas largement les espèces électroniques (petits polarons).^[62] Le débat sur l'avantage d'utiliser des cations supervalents est toujours en cours.

1.8.5 Dopage avec des anions

Le dopage par des anions (F^- , Cl^-) est une autre méthode développée pour l'optimisation des performances électrochimiques du C-LiFePO_4 . En substituant avec du fluorure ($\text{LiFe(PO}_4\text{)}_{0.9}\text{F}_{0.3}/\text{C}$), la conductivité électronique est augmentée et la polarisation sous hautes densités de courant sera allégée.^[63] L'ionité élevée du F^- peut contribuer à la diffusion des ions de lithium dans le dopage-fluor du LiFePO_4 .^[64] Le mécanisme détaillé et le rôle de ces anions dans la structure du LiFePO_4 ne sont pas encore clairs. Les recherches n'ont pas confirmé si ces anions sont dopés à l'intérieur de la maille cristalline du LiFePO_4 . La substitution anionique dans le LiFePO_4 pourrait cependant affecter la stabilité des polyanions de phosphate.

Chiang et coll.^[59] ont montré que le dopage pourrait réduire la lacune de miscibilité (*gap miscibility*) et pourrait faciliter la transformation de phase et étendre les chemins de

diffusion du lithium. Ce chemin de diffusion unidimensionnelle serait éventuellement affecté puisqu'il se trouve bloqué par le dopage.

Bref, l'utilisation d'un revêtement de carbone sans dopage demeure la méthode la plus pratique pour sa simplicité et son coût.^[13]

1.8.6 Modification de la surface

Ceder et coll.^[65] ont publié un article sur la modification de la surface en utilisant des espèces phosphate de fer et de lithium dont la composition est non stœchiométrique^[65]. Avec cette méthode, Ceder et coll. ont atteint des décharges complètes en moins de 20 s à température ambiante. Une phase de conduction ionique rapide à la surface des polyphosphates est la raison pour laquelle la diffusion des ions de lithium augmente à travers la surface vers la facette (010) du LiFePO_4 .^[65] Cette méthode a été commentée par Zaghbi et coll.^[66] et le débat demeure ouvert sur son utilisation.

1.9 Composition d'une électrode composite

La composition d'une électrode composite dans une batterie consiste en un mélange du matériau électroactif avec des additifs non électroactifs souvent du noir de carbone et d'un agent liant qui est un polymère. Ce mélange qui constitue un film électrochimique, est déposé sur un substrat qui est souvent une feuille d'aluminium. Celle-ci est parfois recouverte par une couche très mince de carbone qui assure une stabilité à des potentiels oxydants. L'additif est souvent composé du noir de carbone, servant à augmenter la conductivité électronique en assurant une bonne connectivité entre les particules du matériau actif.

L'agent liant sert à lier les particules du matériau actif avec le carbone. L'agent liant se caractérise par une force mécanique et une stabilité électrochimique importante. Les polymères couramment utilisés sont le polyfluorure de vinylidène (PVDF) ou le polytetrafluoroéthylène (PTFE). Afin de fabriquer l'électrode, ces polymères sont mélangés avec du N-méthylpyrrolidone (NMP) avec des proportions allant de 1 à 10% (p/p). Cependant, le NMP est relativement dispendieux et toxique. L'agent liant peut être procédé

dans un milieu aqueux en remplaçant le PVDF/NMP par de la gomme de styrène butadiène (SBR). Le SBR est mélangé avec le méthyle carboxyle de sodium cellulose (CMC) qui agit comme un agent fournissant de l'épaississement et de la viscosité. Ce type d'agent liant est facile à préparer et il est considéré avantageux pour l'environnement.^[67]

En général, la composition du carbone conducteur et de l'agent liant ne doit pas dépasser 10 à 15% par rapport au matériau actif. Les compositions typiques sont 80 :10 :10 ou 85 :10 :5 de matériau actif /carbone/agent liant.

L'optimisation de la conception de l'électrode composite a un effet direct sur les performances électrochimiques de l'électrode, c'est à dire la densité massique et l'épaisseur du revêtement peuvent modifier la capacité spécifique. Dans les travaux de Yu ^[68], ces paramètres sont étudiés afin d'observer leurs effets sur les performances d'une cathode au LiFePO_4 . Selon leurs résultats, plus l'épaisseur du film électrochimique de l'électrode composite est faible, meilleure sera la capacité spécifique de décharge. Ils ont montré qu'en augmentant la quantité de carbone, la conductivité électronique est élevée, cependant, la densité du film est affaiblie. Leurs travaux ont également mis l'accent sur la viscosité de l'électrolyte et son effet sur le transport des ions de lithium. Ainsi, avec un électrolyte de faible viscosité, la conductivité ionique est augmentée et par la suite les performances électrochimiques sont améliorées.^[68]

1.10 Nouvelle approche pour la détermination du coefficient de diffusion de lithium dans le C- LiFePO_4

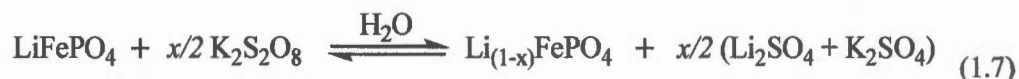
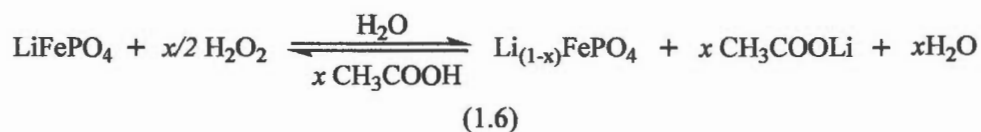
Plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées afin de déterminer la cinétique de la réaction de l'insertion et de la désinsertion du lithium dans le LiFePO_4 . Ces techniques électrochimiques sont par exemple la technique de titration intermittente galvanostatique (GITT), la technique de titration intermittente potentiostatique (PITT), la voltammétrie cyclique (VC) et la spectroscopie d'impédance.^[69] Ces techniques ne sont pas faciles à performer puisqu'il faut prendre en considération le choix de la solution électrolytique, le choix de la contre électrode et de l'électrode de référence. Souvent, les performances électrochimiques sont affectées par la porosité, l'épaisseur et la connectivité de la structure

complexe de l'électrode composite déposée sur le collecteur de courant, de l'agent liant et du matériau conducteur.^[68, 70] Les techniques ci-dessus ont tous donné des valeurs imprécises de coefficient de diffusion qui peuvent considérablement varier de 10^{-12} à 10^{-18} cm²/s.^[45]

Une nouvelle approche est en fait développée par le groupe de Schougaard pour la détermination de la cinétique de délithiation et par la suite le coefficient de diffusion du lithium. Cette méthode consiste en le premier projet de ce travail de maîtrise.

La délithiation s'effectue normalement par deux voies, soit électrochimique ou chimique. L'oxydation chimique a été utilisée afin d'extraire le lithium dans ce projet. Deux types d'oxydant ont été employés, le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et le persulfate de potassium (K₂S₂O₈) dont leurs potentiels redox dépassent celui du couple redox LiFePO₄/FePO₄.

Le peroxyde d'hydrogène possède un potentiel redox d'environ 4,8 V^[55] par rapport au lithium, celui du persulfate de potassium est ~5,1 V aux conditions standards^[71]. Ces deux composés sont considérés des oxydants forts capables de délithier complètement le LiFePO₄ dont le potentiel est de 3,5 V vs. Li⁺/Li. Les réactions d'oxydation utilisées sont les suivantes^[55, 71]:



D'autres types d'oxydants peuvent être utilisés tels que le NO₂BF₄ ou le NO₂PF₆ dans de l'acétonitrile, les conditions expérimentales diffèrent cependant d'un oxydant à l'autre. Le potentiel de ces deux oxydants est ~5,1 V^[20] par rapport au lithium.

Le lithium extrait sous forme de sel est fortement soluble dans l'eau, d'où la facilité de sa quantification avec les méthodes traditionnelles analytiques. La cinétique de la réaction est déterminée en fonction de temps de réaction. Les données obtenues peuvent être traitées

selon plusieurs modèles tels que l'équation du premier ordre, l'équation d'Avrami-Johnson-Mehl-Eroofev ou d'autres.^[44] Ces équations permettent notamment d'obtenir la constante de vitesse et par la suite le coefficient de diffusion est déterminé.

La section suivante présente le deuxième projet effectué dans le cadre de ce travail de maîtrise. Ce projet a été effectué avec un autre matériau de cathode, soit le $\text{C-LiFe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{PO}_4$.

1.11 Nouvelle méthode pour l'étude de la dissolution du Mn dans le $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{PO}_4$

Les premiers tests effectués sur le $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{PO}_4$ étaient d'essayer de délithier ce dernier avec du H_2O_2 et du $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Les essais n'ont pas réussi en raison de la dissolution du Mn en milieu aqueux. De là, il a fallu confirmer la possible dissolution du Mn en milieu électrolytique qui a mené au développement de deux nouvelles méthodes de quantification de Mn. Ces deux méthodes seront détaillées dans le chapitre II.

CHAPITRE II

PARTIE EXPÉRIMENTALE : MATÉRIEL ET MÉTHODE

Dans ce chapitre, les réactifs et les méthodes utilisés et certaines unités et équations reliées au domaine de l'étude des systèmes de stockage d'énergie et des systèmes électrochimiques seront présentés. Deux projets seront évoqués, soit celui sur le LiFePO_4 et celui sur le $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$. Les différentes manipulations effectuées pour ces projets seront présentées dans les différentes sections de ce chapitre.

2.1 Oxydation du LiFePO_4

Dans ce travail, le $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et le H_2O_2 ont été utilisés afin de délithier le LiFePO_4 selon les Équations 1.6 et 1.7. Ces deux oxydants sont faciles à manipuler et peuvent facilement être dissous dans l'eau. De plus, les réactifs et les produits des réactions ne sont pas nocifs pour l'environnement. Les sels de lithium qui en résultent sont solubles dans l'eau rendant ainsi la quantification du lithium extrait facilement réalisable.

2.1.1 Exemples de réaction de délithiation

La réaction utilisant le peroxyde d'hydrogène consiste à ajouter de l'eau nanopure (100 mL), de l'acide acétique glacial (0,6 mL, Alfa Aesar) et du peroxyde d'hydrogène (0,75 mL, 29-32%, EMD Chemicals) à 2 g de C- LiFePO_4 (fourni par Clariant inc., Candiac, Canada). L'acide acétique joue un rôle catalytique en accélérant le processus de désinsertion de lithium. La suspension du LiFePO_4 dans l'eau, l'acide et l'oxydant dure 20 min. La suspension est filtrée à l'aide d'un montage sous vide et ensuite rincée avec de l'eau nanopure. Le produit obtenu $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$ est par la suite séché à 60°C sous vide durant la

nuît. Le filtrat obtenu contenant le sel de lithium extrait subit les dilutions requises afin d'analyser la quantité de lithium désinséré avec la spectroscopie d'absorption atomique.

Le deuxième oxydant utilisé est le $K_2S_2O_8$, possédant une solubilité de 4,7 g dans 100 g d'eau ^[20]. Celui-ci est sous forme de poudre, sa dissolution est nécessaire dans l'eau nanopure avant de l'ajouter au $LiFePO_4$. Du $K_2S_2O_8$ (1,7 g, Alfa Aesar) est ajouté à 100 mL d'eau, de l'acide acétique (0,38 mL) est ajouté à la solution d'eau et de $K_2S_2O_8$. La solution est par la suite additionnée à 2 g de C- $LiFePO_4$ (fourni par Clariant inc., Candiac, Canada).

2.1.2 Cinétique de la délithiation

Dans cette section, les manipulations effectuées pour suivre la réaction de délithiation seront détaillées. Cette étape sert à séparer le lithium aqueux de la solution. La même recette des deux réactions de délithiation est requise afin de délithier complètement le $LiFePO_4$. Des aiguilles sont jointes à des filtres acrodisques de 0,25 μm qui sont à leur tour joints à des seringues de 3 mL. Ces filtres servent à séparer les particules de $LiFePO_4$ du milieu réactionnel et à arrêter la réaction. Une série de cet assemblage de seringues, filtres et aiguilles est préparée avant d'initier la réaction. Une fois la solution d'eau, d'acide et d'oxydant est ajoutée au $LiFePO_4$, la réaction débute, des prélèvements d'une quantité de la solution sont effectués avec la seringue. Ces prélèvements sont effectués chaque 5 à 10 secondes jusqu'à la première minute, ensuite à chaque 30 secondes jusqu'à la 5^e minute et finalement chaque 3 à 5 min jusqu'à la 20^e minute. Le filtrat ainsi recueilli dans la seringue subit des dilutions afin d'analyser la quantité de lithium extrait en fonction de temps de prélèvement. La concentration en lithium sera déterminée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA). Un blanc est préparé ne contenant pas le l'oxydant, subit le même traitement. La concentration en fer sera aussi déterminée afin de déterminer si celui-ci est dissout pendant l'oxydation.

La suspension est filtrée sous vide et la poudre récupérée constitue le produit délithié $Li_{(1-x)}FePO_4$. Une fois séchée, la poudre subit une digestion acide avec de l'acide nitrique concentré. Les solutions de digestion sont analysées par SAA et par spectroscopie d'émission

atomique par torche de plasma (ICP-AES). Cette analyse est nécessaire afin de détecter si le lithium est encore présent dans la structure et de s'assurer d'un ratio Fe/P égal à 1.

2.1.3 Étude de corrélation entre la quantité de l'oxydant et la quantité de lithium désinséré

La deuxième partie de ce projet consistait à établir une corrélation entre la quantité de l'oxydant utilisé et la quantité de lithium désinséré. Pour cela, quatre réactions de délithiation ont été réalisées avec quatre concentrations différentes de l'oxydant ce qui permet d'obtenir quatre différentes quantités de lithium extrait à un temps fixe. Les produits délithiés obtenus sont ensuite caractérisés par diffractions des rayons X et par spectroscopie d'infrarouge.

2.1.4 Analyse du lithium désinséré

Des méthodes traditionnelles telles que la spectroscopie d'absorption et d'émission atomique (SAA et SEA) et la spectroscopie d'émission atomique par torche de plasma (ICP-AES) sont utilisées pour la quantification du lithium, du fer et du phosphore dans le premier projet. L'ICP-AES est utilisé pour la quantification du lithium et du manganèse dans le deuxième projet.

2.1.5 Méthodes de quantification : Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

La spectroscopie atomique (SA) est une méthode quantitative et qualitative permettant d'analyser environ 70 éléments. La méthode est sensible et couvre un domaine de concentration qui peut aller du ppm au ppb. C'est une méthode simple, rapide, sélective et le coût associé à son appareillage est abordable.

2.1.5.1 Théorie de la SAA

La théorie de la SA est issue du diagramme des niveaux énergétiques. Dans un diagramme énergétique, les orbitales atomiques sont représentées par des lignes horizontales

comme le montre la Figure 2.1. Chaque orbitale atomique possède une énergie exprimée en électron volt (eV).^[72] Suite à une excitation d'un élément, l'électron périphérique à l'état fondamental absorbe une certaine quantité d'énergie et s'excite. L'électron excité passe à un ou plusieurs niveaux excités. Après quelques microsecondes, les atomes excités subissent une relaxation vers l'état fondamental. Un transfert de leur excès énergétique à d'autres atomes pourrait accompagner la relaxation. Un phénomène de fluorescence peut également apparaître avec la relaxation. Le spectre d'émission étudie la relaxation alors que le spectre d'absorption étudie l'absorption des longueurs d'onde. Il existe aussi le spectre de fluorescence.^[73]

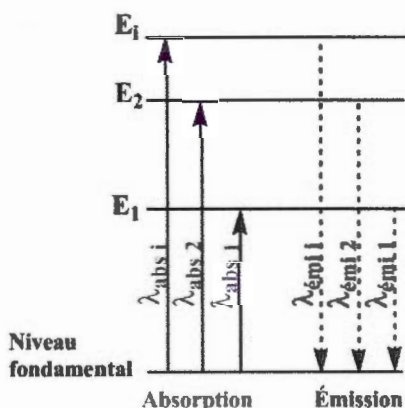


Figure 2.1 Diagramme énergétique d'un élément montrant un nombre i de raies absorbées et un nombre i de raies émises

L'intensité du signal obtenu dans un spectre d'absorption est proportionnelle à la quantité d'analytes présents en solution. Il existe une relation entre l'intensité et la concentration connue sous le nom de la loi de Beer-Lambert, représentée dans l'Équation 2.1^[73]:

$$A = \epsilon b c \quad (2.1)$$

Où ϵ est le coefficient d'absorption molaire (exprimé en L/cm/mol), b est la longueur du trajet d'absorption (exprimé en cm) et c est la concentration de l'analyte (exprimé en mol/L).^[73]

2.1.5.2 Instrumentation de la SAA

L'atomisation est la première étape de la spectroscopie atomique. L'échantillon est vaporisé en un gaz atomique. L'exactitude et la sensibilité ainsi que la précision de la SA, dépendent de la reproductibilité et de l'efficacité de l'étape d'atomisation. L'atomisation peut s'effectuer soit par la flamme, par l'électrothermique, par plasma à couplage inductif et plasma à courant continu. La spectroscopie d'absorption atomique (SAA), la spectroscopie d'émission atomique (SEA) et la spectroscopie de fluorescence atomique (SFA) sont les trois types de méthodes qui adoptent la flamme comme source d'atomisation.

Dans la SAA, l'échantillon sous forme liquide est aspiré à travers un capillaire par le courant de gaz (le comburant) à haute pression. Le liquide se transforme en fines gouttelettes de différentes tailles. Dans le nébuliseur, les fines gouttelettes sont pulvérisées. Le brouillard qui en résulte est amené et injecté dans un brûleur qui constitue la flamme. Celle-ci est constituée d'un flux de carburant ou de comburant sous forme de gaz. La flamme est apportée à des températures relativement élevées (1700 à 3150°C) assurant ainsi l'atomisation des éléments.^[73] L'évaporation du solvant est initialement réalisée dans la zone de combustion primaire de la flamme localisée juste au-dessus du brûleur, donnant ainsi des particules solides finement divisées. C'est dans la zone interzonale centrale très chaude où ces particules sont apportées et sont transformées à l'état gazeux. Ces particules gazeuses constituées d'ions et d'atomes sont excitées provoquant ainsi l'émission atomique. Cependant, l'atomisation à flamme n'est pas parfaitement efficace puisqu'une fraction de l'échantillon subit l'atomisation dans un temps très minime. En plus, une oxydation dans la zone de combustion secondaire peut se dérouler avant que les produits qui résultent de l'atomisation ne se dispersent dans l'atmosphère.^[73]

L'utilisation des comburants dans la flamme dépend des éléments à analyser. Chaque comburant requiert un domaine de température. Lorsque l'air est utilisé, le domaine de température qui en résulte est de 1700 à 2400°C. Les éléments légers tels que les alcalins et les alcalino-terreux sont facilement excitables à ce domaine de température. Les éléments plus denses requièrent des températures plus élevées pour être excités, ainsi, le comburant

est remplacé. Par exemple l'aluminium, le molybdène et d'autres éléments sont atomisés par la flamme de protoxyde d'azote et d'acétylène (2600 à 3100°C).^[73]

L'ionisation se déroule dans la flamme à température très élevée, produisant un mélange d'ions, d'atomes et d'électrons. La température a un effet direct sur les résultats des spectres d'absorption et d'émission. Lorsque la température est augmentée, la population des atomes dans la flamme augmente également, de même que la sensibilité. La réponse dans les méthodes d'absorption dépend du nombre d'atomes non excités, alors que c'est l'inverse pour les méthodes d'émission. Les méthodes d'émission nécessitent un contrôle rigoureux comparé aux méthodes d'absorption qui sont plus sensibles que les méthodes d'émission. Cependant, l'augmentation de la température dans la SAA peut provoquer un élargissement de raies connu sous le nom de l'effet Doppler. Cet effet est le résultat de la vitesse des atomes qui absorbent ou qui émettent un rayonnement. Plus la vitesse des atomes augmente, plus l'élargissement des raies est important.^[73]

L'appareil utilisé pour ce projet adopte la lampe à cathode creuse comme source à spectres de raies. La lampe est constituée d'un tube en verre contenant un gaz inerte (l'argon), une anode en tungstène et une cathode creuse comme le montre la Figure 2.2. Chaque élément possède une lampe à cathode creuse spécifique à lui-même. La cathode dans la lampe est constituée de la forme métallique de l'élément. Un potentiel est appliqué entre les électrodes induisant l'ionisation de l'argon. Le déplacement des cations d'argon vers la cathode et les électrons vers l'anode est associé par l'apparition d'un courant de 5 à 10 mA. Les cations d'argon ont une énergie suffisante pour faire arracher les atomes métalliques lorsqu'ils bombardent la cathode. Une pulvérisation cathodique est produite suite à ce bombardement. Un nombre de ces atomes atomiques se trouvent donc excités en émettant leurs longueurs d'onde caractéristiques lorsqu'ils sont relaxés. Certaines lampes peuvent contenir des cathodes pour plusieurs éléments permettant ainsi le dosage de plusieurs éléments.^[73]

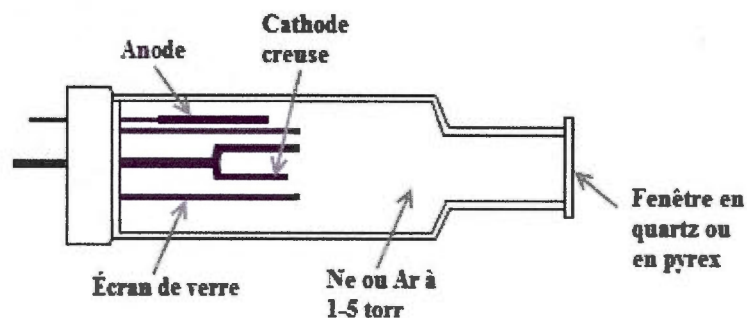


Figure 2.2 Schéma d'une lampe à cathode creuse ^[73]

Deux types d'interférences peuvent être rencontrés dans la SAA, les interférences spectrales et les interférences chimiques. Les interférences spectrales apparaissent lorsque le rayonnement incident est dispersé de la source par des particules solides induites suite à l'atomisation. Les interférences chimiques surviennent pendant l'atomisation où différents processus chimiques causent un effet de matrice en modifiant ainsi les propriétés d'absorption de l'élément à analyser.^[73]

Dans la SAA, comme toute analyse quantitative, une courbe de calibration est dressée à l'aide de standards préparés à partir d'une solution mère de référence de l'élément à analyser. Les échantillons contenant l'analyte sont préparés dans le même domaine de concentration de la courbe d'étalonnage. La matrice doit être la même pour les standards et pour les échantillons. Le blanc contient seulement la matrice. Cette analyse est connue sous le nom d'étalonnage externe.

Dans les conditions normales d'une analyse de flamme, l'erreur relative est d'environ 1 à 2%.^[73] Il y a des éléments qui sont détectés sélectivement par la SAA ou la SEA, d'autres peuvent être détectés par les deux dépendamment de la sensibilité.

Le spectrophotomètre utilisé pour la détection du Li en SAA est de marque GBC 906AA muni d'un brûleur air-acétylène.

2.1.5.3 Méthodes de quantification : Spectroscopie d'émission atomique par torche de plasma (ICP-AES)

L'ICP-AES adopte le plasma comme méthode d'atomisation. Le plasma est formé d'un mélange gazeux conducteur constitué de cations et d'électrons. Les ions d'argon et les électrons sont utilisés pour former le plasma conducteur dans les analyses d'émission. Les cations de l'échantillon contribuent également à la conductivité du plasma.

La torche ICP est l'endroit où est généré le plasma. Elle est composée de trois tubes en quartz coaxiaux. L'argon circule dans ces trois tubes avec un débit contrôlé. Une bobine entoure le sommet du tube central le plus large. Une puissance relativement élevée de 2 kW alimente la bobine qui est ainsi refroidie par de l'eau. Suite à une décharge d'une bobine Tesla, le flux d'argon s'ionise. Un champ magnétique variable est créé par la bobine d'induction, avec lequel les ions et les électrons se mettent à interagir. Les ions et les électrons se retrouvent ainsi en trajectoire circulaire sous l'effet de ce champ. Celui-ci crée ainsi un effet de joule thermique résultant de la résistance des électrons et des ions à ce mouvement. La température du plasma peut atteindre 10000 K permettant ainsi de briser complètement les liens entre les molécules. En raison de la température très élevée, un flux tangentiel d'argon autour des parois du tube isole thermiquement le cylindre en quartz extérieur et refroidit les parois internes du tube central. Ce flux a également comme rôle de maintenir l'axe du plasma et de stabiliser le plasma.^[73]

La solution est aspirée et amenée jusqu'au nébuliseur par le biais d'une pompe péristaltique. Elle arrive ensuite à la chambre de nébulisation qui permet d'éliminer les grosses gouttes afin d'obtenir un aérosol ou une vapeur ou des poudres finement divisées. Un courant d'argon amène par la suite la solution nébulisée vers l'injecteur. Avant d'atteindre le cœur du plasma, l'échantillon est atomisé sous l'effet de températures allant de 6000 à 8000 K. Au cœur du plasma, l'échantillon est complètement atomisé à des températures de 10000 K pour s'ioniser à la fin du processus. Les atomes émettent des raies caractéristiques des éléments recherchés.^[73]

Cette technique se caractérise par une sensibilité et une stabilité élevée, un faible bruit et par relativement une faible présence d'interférence. Le profil de température est

relativement uniforme comparé aux sources à flamme. Il en résulte que les courbes d'étalonnage restent généralement linéaires sur un large domaine de concentration.^[73]

Les analyses d'ICP-AES ont été effectuées par deux appareils. Initialement, les solutions étaient analysées par l'appareil de marque HORIBA Jobin Yvon (JY2000). Celui-ci n'était pas capable de détecter le phosphore. Pour cela, il a fallu repasser les solutions avec un autre appareil de marque ThermoFisher iCAP 6500DV qui est capable de détecter le phosphore et les autres éléments à quantifier, soit le lithium, le fer et le manganèse.

2.2 Caractérisations du produit de la délithiation : $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$

Le produit obtenu après la réaction d'oxydation doit être caractérisé avant la réalisation des expériences électrochimiques. La détermination de la structure cristalline et l'étude des vibrations énergétiques sont effectuées afin de mieux comprendre le comportement du produit recherché.

2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est d'une grande utilité dans plusieurs disciplines telles que la chimie, la géologie et la biologie.^[74]

La DRX permet^[75]:

- De déterminer l'organisation de la matière cristalline
- D'identifier les phases cristallines présentes dans les matériaux analysés
- De connaître le comportement de ces matériaux dans les conditions de préparation
- D'évaluer les conditions de formation de phases en fonction de la température
- D'estimer la taille des cristallites

2.2.1.1 Théorie de la DRX

La diffraction des rayons X consiste à faire interagir un faisceau de rayons X avec la matière. Les photons qui constituent le rayonnement peuvent être transmis sans subir de

transformation. Les photons qui ne sont pas transmis subissent des interactions en changeant de trajectoire. Ainsi, la diffusion du rayonnement peut se faire sans perte d'énergie et sans changement de longueur d'onde, la diffusion est donc élastique. La diffusion inélastique s'effectue sans perte d'énergie (ou par effet Compton). Les photons peuvent également être absorbés par effet photoélectrique et faire exciter un électron qui sera par la suite expulsé de l'atome en émettant des électrons par effet Auger et des rayons X dont la longueur d'onde est caractéristique. La diffraction a lieu lorsque les mailles d'un cristal diffusent un rayonnement en phase dans une certaine direction.^[75]

Pour comprendre le principe de la DRX, il est important de comprendre la théorie de la cristallographie. La cristallographie est la science qui étudie la structure à l'échelle atomique des matériaux. Elle permet de déterminer, de classer et d'interpréter les structures géométriques des solides et des cristaux. La cristallographie porte également sur l'étude de l'ordre et du désordre de la structure d'un cristal.^[76]

La définition moderne d'une maille élémentaire dit qu'elle représente un seul nœud du réseau. La maille se répète périodiquement en trois dimensions dans l'espace afin de former un réseau cristallin. La forme et la taille d'une maille est représenté par trois vecteurs, soient a , b et c , occupant le coin d'une maille, de longueur a , b et c .^[75] Entre chaque deux vecteurs, des angles α , β et γ sont définis tels que présenté dans la Figure 2.3 :

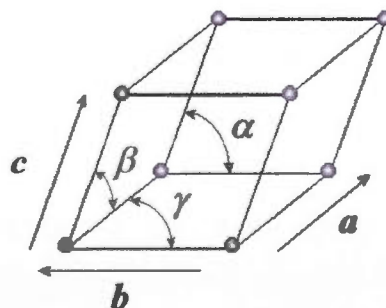


Figure 2.3 Maille élémentaire avec les trois vecteurs a , b et c de longueur a , b et c avec les angles α , β et γ ^[77]

Un axe de rotation (C_n) et de roto-inversion (S_n) permet d'établir des mesures dans un réseau particulier. Les axes de ces deux types de symétries ponctuelles sont parallèles à des translations et sont perpendiculaires aux plans réticulaires. Il en résulte ainsi les sept systèmes cristallins : triclinique, monoclinique, orthorhombique, tétragonal (ou quadratique), trigonal (ou rhomboédrique), hexagonale, cubique.^[76] Les sept systèmes cristallins comportent quatorze points de réseaux qui ont été développés par le cristallographe français M. A. Bravais en 1848 et sont ainsi nommés les quatorze réseaux de Bravais.^[78]

Dans la cristallographie, il est important de parler des indices de Miller de faces et des arêtes, désignés par h , k , l et u , v , w . S'il s'agit de faces, les indices sont écrits entre parenthèses sans virgules ($h\ k\ l$) et s'il s'agit de nombres négatifs (translations des vecteurs x , y ou z dans le sens inverse) les symboles sont représentés comme tel $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$. Les faces parallèles d'un polyèdre sont caractérisées par les indices de Miller. Les arêtes par contre, sont présentées par des indices écrits entre crochets $[u\ v\ w]$. Les indices de Miller, les systèmes cristallins, les réseaux de Bravais, ainsi que les groupes spatiaux, sont à la base de la détermination des phases et des structures dans la diffraction des rayons X.^[75]

La DRX est basée sur le principe de la loi de Bragg présentée dans l'Équation 2.2 ^[75]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.2)$$

Dans cette équation d_{hkl} est la distance interréticulaire des plans cristallins des indices de Miller, soient h , k et l . θ est l'angle d'incidence du faisceau par rapport à ces plans. n est le nombre entier indiquant l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incidents.

Le faisceau de rayons X incident est réfléchi après avoir rencontré une famille de plan réticulaire (hkl) sous un certain angle de Bragg θ . La loi de Bragg est illustrée dans la Figure 2.4 :

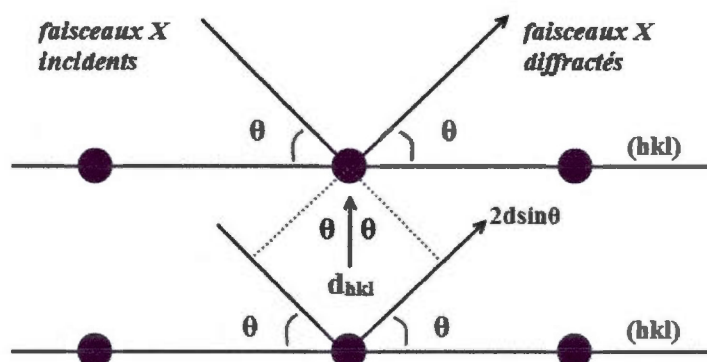


Figure 2.4 Illustration de la loi de Bragg, la différence de chemin entre les deux ondes représentées vaut $2d\sin\theta$ ^[74]

Dans le spectre électromagnétique, les rayons X se retrouvent dans la région de faibles longueurs d'onde, ce sont donc des radiations de forte énergie. Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de l'ordre de 0,01 à 5 Å. Ceci est une propriété intéressante puisque les distances interatomiques sont du même ordre. ^[75]

2.2.1.2 Instrumentation de la DRX

Les rayons X sont produits naturellement suite à la désintégration de certains éléments radioactifs ou par un synchrotron à rayons X. La méthode fréquemment utilisée pour la production des rayons X est par des tubes à rayons X. ^[79]

Les tubes à rayons X sont constitués de deux électrodes. La cathode est un filament de tungstène qui est chauffé par une source de courant auxiliaire en émettant des électrons. Il est nécessaire d'augmenter le voltage du système afin d'accélérer ces électrons et atteindre leur cible (l'anode) plus facilement. ^[75] L'anode peut être constituée de différents types de métal, tels que le cuivre (Cu), le molybdène (Mo), le fer (Fe), le cobalt (Co), l'argent (Ag), le chrome (Cr) et le tungstène (W). ^[75] Les électrons accélérés frappent l'anode avec une grande vitesse, ils sont ensuite ralentis (par l'effet Bremsstrahlung) en interagissant avec l'élément constitutif de l'anode en émettant ainsi des rayons X caractéristiques dans toutes les directions. Le tube est constitué de fenêtres de minces couches de béryllium qui supportent le

vide et la chaleur dissipée par l'augmentation du voltage. Ces fenêtres jouent le rôle de filtres perméables aux rayons X et absorbent les rayonnements du visible.^[75] Suite à l'interaction entre les rayons X et la matière, les électrons du niveau fondamental de la matière absorbent l'énergie émise et deviennent excités. Après l'excitation, la relaxation s'en suit et se manifeste par une perte d'énergie qui est inversement proportionnelle à la longueur d'onde.^[79]

Un diffractogramme est toujours précédé par un spectre continu. Lorsque le potentiel appliqué dépasse une certaine valeur, le spectre continu prend fin et des raies caractéristiques du matériau commencent à apparaître pour donner un diffractogramme. Celui-ci est une représentation bidimensionnelle des intensités des pics de diffraction et cela en fonction des angles 2θ . L'intensité de chaque raie dépend de l'arrangement des atomes dans un cristal. Ainsi, la position des pics dépend de la taille de la maille élémentaire.^[75] Ainsi, des calculs et des formules permettent de connaître de nombreuses propriétés d'une maille. Il est donc possible de calculer les paramètres a , b et c de la maille, le facteur de diffusion f et le facteur de structure F . Le facteur de diffusion est important, il désigne le pouvoir diffractant d'un atome.^[74]

Dans le cadre de ce projet, les analyses de DRX effectuées sur les produits LiFePO_4 et FePO_4 , permettent d'identifier laquelle des phases est majoritairement présente. En DRX, seuls, les paramètres a , b et c permettent d'identifier la composition exacte x de la phase $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$ ou Li_xFePO_4 .

Les échantillons ont été analysés avec un diffractomètre de marque D5000 Siemens muni d'une radiation de type $\text{Co K}_{\alpha 1}$ ($\lambda_{\alpha 1} = 1,7890 \text{ \AA}$) et d'un détecteur de silicone. L'anode de cobalt a été préférée à celle du cuivre, puisque le fer peut subir une fluorescence X lorsque l'anode de cuivre est utilisée. Les diffractogrammes sont traités avec le logiciel DIFFRACplus EVA (Bruker AXS inc.)

2.2.2 Spectroscopie d'infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Les produits LiFePO_4 et FePO_4 obtenus ont été caractérisés par spectroscopie d'infrarouge afin d'étudier leurs vibrations moléculaires énergétiques avant et après l'oxydation.

2.2.2.1 Théorie de la spectroscopie infrarouge

Tous les composés organiques et inorganiques absorbent diverses fréquences d'une radiation électromagnétique dans la région de l'infrarouge. Dans le spectre électromagnétique, la région de l'infrarouge correspond à un domaine de longueur d'onde allant de 2,5 μm à 25 μm . Dans cette région se retrouve la portion vibrationnelle qui est à la base du principe de la spectroscopie d'infrarouge.^[80]

Les molécules comprenant des atomes lourds comme dans le cas des composés inorganiques absorbent dans l'infrarouge lointain. À savoir que plus la force du lien covalent est élevée, plus la fréquence est élevée. Selon la loi de Hook, représentée dans l'Équation 2.3, la fréquence dépend des masses atomiques et de la force du lien.^[80-81]

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{f(M_x + M_y)}{M_x M_y}} \quad (2.3)$$

Où $\bar{\nu}$ est la fréquence de vibration (cm^{-1}), C est la vitesse de la lumière (cm/sec), f est la constante de force de la liaison (dyne/cm), M_x et M_y sont les masses des atomes X et Y exprimé en gramme.

Seules les molécules vibrantes possédant un moment dipolaire variable sont observables en infrarouge. Les liaisons polarisées vibrantes donneront des bandes intenses sur les spectres. Celles non polarisées ne seront pas visibles ou très peu visibles sur le spectre. Il existe deux types de modes vibrationnels, le mode d'élongation et le mode de déformation, représentés dans la Figure 2.5. Chacun de ces deux modes vibrationnels possède deux modes symétriques et asymétriques.^[81-82]

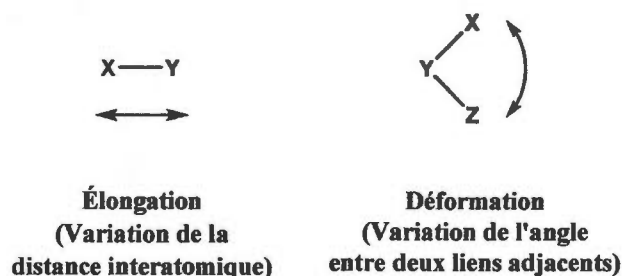


Figure 2.5 Les deux modes de vibration, l'élongation et la déformation ^[82]

Lorsqu'un rayonnement entre en interaction avec la matière, celle-ci absorbe la lumière et l'énergie de cette absorption est traduite sur un spectre infrarouge.

Dans un spectre IR, l'axe des abscisses est représenté en nombre d'ondes dont l'unité est en cm^{-1} . L'énergie est proportionnelle au nombre d'ondes. Cela explique pourquoi l'axe des abscisses débute à gauche par une énergie élevée et se dirige vers les énergies plus faibles à droite. La plupart des spectres infrarouges sont tracés de 4000 à 400 cm^{-1} en axe des abscisses. L'ordonnée à l'origine d'un spectre infrarouge peut être représentée en absorbance calculée selon l'Équation 2.4 ^[80]:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2.4)$$

Où A représente l'absorbance, I_0 l'intensité incidente, I est l'intensité émise par l'échantillon.

Le spectre d'infrarouge peut être également acquis par transmittance ou par réflexion. La transmittance mesure le pourcentage de lumière transmis par l'échantillon selon l'Équation 2.5 ^[80]:

$$\%T = 100 \times \left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.5)$$

Où $\%T$ représente le pourcentage de transmittance, I_0 l'intensité incidente et I l'intensité émise par l'échantillon. À savoir que la surface du pic dans ce cas, n'est pas proportionnelle à la concentration des molécules. ^[80]

Dans un spectre, la position des pics donne une information sur la structure des molécules. L'intensité de pics donne de l'information sur la concentration des molécules.^[80]

2.2.2.2 Instrumentation de la spectroscopie IR

Chaque spectromètre d'IR est issu d'un dispositif optique nommé interféromètre. Le premier modèle d'interféromètre conçu est celui de Michelson représenté dans la Figure 2.6 :

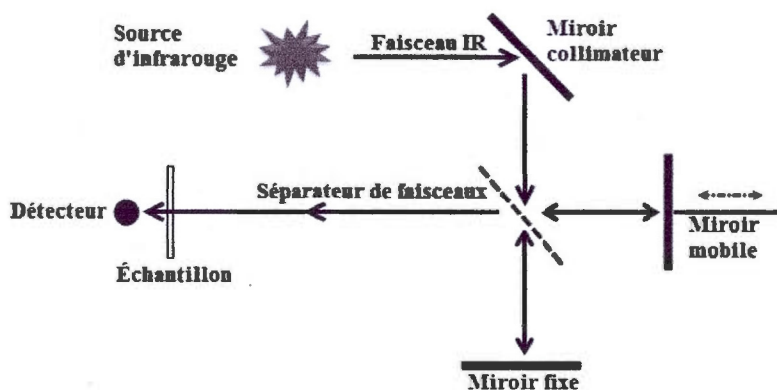


Figure 2.6 Diagramme optique de l'interféromètre de Michelson ^[80]

Le diagramme de Michelson est constitué de la source d'infrarouge, d'un miroir collimateur qui collecte la lumière incidente et aligne les faisceaux, d'un miroir mobile (déplacement à gauche et à droite) et d'un miroir fixe. Le modèle comporte le séparateur de faisceau, l'échantillon et le détecteur. Le séparateur transmet une partie de la lumière incidente et réfléchit une autre partie de cette lumière. La lumière transmise se dirige vers le miroir fixe et la lumière réfléchie se dirige vers le miroir mobile. La lumière réfléchie se dirige vers le séparateur de faisceaux. Les faisceaux se recombinent en un seul faisceau qui quitte l'interféromètre pour se rendre à l'échantillon avec lequel il interagit. Le faisceau qui en résulte arrive ensuite au détecteur.^[80]

Un interféromètre peut être une fonction cosinus. Les miroirs se déplacent en effectuant un balayage pour mesurer l'interféromètre. La réponse donnée par le détecteur est un signal électrique. Ce signal est ensuite converti par un traitement de Fourier à un spectre, d'où le terme spectroscopie d'infrarouge à transformée de Fourier (FT). La conversion d'un interférogramme à un spectre IR est illustrée dans la Figure 2.7 :

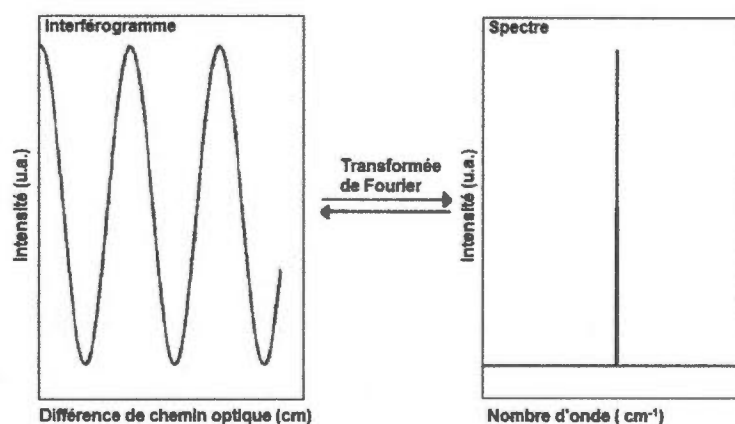


Figure 2.7 Conversion d'un interférogramme en un spectre IR à l'aide de la transformée de Fourier ^[80]

Dépendamment de la nature de l'échantillon, la préparation de l'échantillon sera effectuée. Plusieurs types d'acquisition du spectre existent. Dans ce projet, tous les échantillons ont été traités par FT-IR à réflexion totale atténuée (ATR).

2.2.2.3 Réflexion totale atténuée (ATR)

Le technique ATR repose sur le principe de la réflexion interne. Selon la Figure 2.8, un faisceau IR incident traverse un cristal possédant un indice de réfraction élevé, soit n_c . Le faisceau rencontre l'échantillon dont l'indice de réfraction est bas, soit n_s . Le faisceau d'incidence possède un angle d'incidence θ_i avec la surface normale. Si cet angle est faible, une partie du faisceau est réfléchié dans la surface interne du cristal et une autre partie du faisceau est réfractée à travers le cristal dans l'échantillon donnant le faisceau réfracté avec un angle θ_R . À un certain angle d'incidence, la réfraction s'effectue à 90° . Dans ce cas, le

faisceau IR demeure au sein de celui-ci et ne quitte plus le cristal. Ainsi, la totalité de la lumière est réfléchi sur la surface interne du cristal selon un angle θ_c , d'où l'appellation réflexion interne totale.

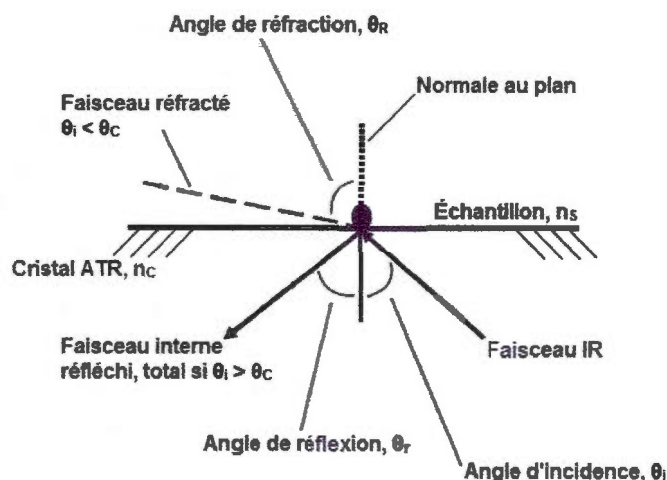


Figure 2.8 Illustration du processus optique de la réflexion et de la réfraction qui se déroulent dans la technique ATR ^[80]

Dépendamment de l'expérience, le faisceau IR pénètre légèrement le milieu moins dense et ensuite subit la réflexion. À l'interface entre les deux milieux, une onde nommée onde évanescente, perce de quelques micromètres le milieu moins dense. ^[80] L'onde subit ainsi plusieurs réflexions totales à l'intérieur du cristal. L'échantillon interagit par la suite avec le faisceau IR en absorbant à de fréquences caractéristiques. L'onde est ainsi atténuée comparée au faisceau incident. Elle finit par atteindre le détecteur pour donner lieu à un spectre. La Figure 2.9 illustre l'interface entre deux milieux de densités différentes, où se déroulent les réflexions totales à l'intérieur du cristal :

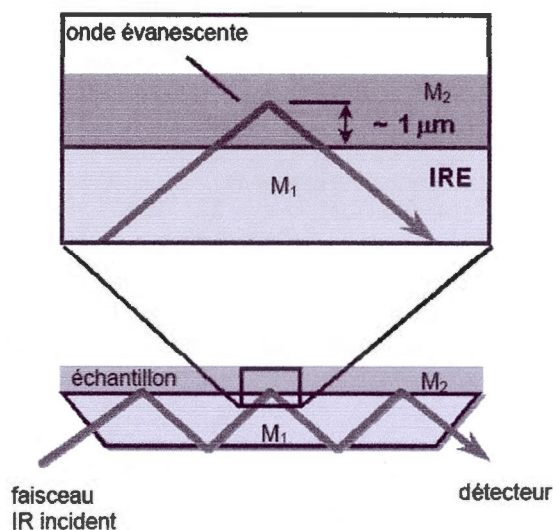


Figure 2.9 Illustration de l'onde évanescente qui se forme lorsqu'un faisceau IR subit la réflexion totale interne, où M_1 (le cristal) est le milieu plus dense tandis que M_2 (l'échantillon) est le milieu moins dense ^[83]

La technique ATR peut être appliquée avec des liquides sans devoir mettre de pression sur l'échantillon ou sur des solides en appliquant de la pression sur l'échantillon.

Les échantillons dans ce projet ont été analysés avec un spectromètre de marque Thermo Scientific, Nicolet 6700 muni d'un accessoire ATR Smart iTR. Les spectres IR ont été traités avec le programme OMNIC.

2.2.3 Spectroscopie Raman

Il est important de vérifier si la couche de carbone qui revêt les particules de FePO_4 ait subi des modifications ou une dégradation. La spectroscopie Raman sert à analyser les bandes de carbone qui ne sont pas visibles en spectroscopie IR en raison des règles de sélection puisqu'il n'y a pas de changement du moment dipolaire lors de la vibration.

2.2.3.1 Théorie de la spectroscopie Raman

La source d'énergie dans la spectroscopie Raman est un laser monochromateur. Cette radiation atteint l'échantillon où elle sera diffusée. La majorité des photons incidents n'interagit pas avec les molécules, ainsi la radiation diffusée est élastique et n'effectue pas de perte d'énergie. Cette diffusion correspond au pic de Rayleigh. Les photons qui interagissent avec la matière subissent une variation d'énergie menant à une diffusion inélastique donnant lieu à des raies Stokes ou des raies anti-Stokes. À savoir qu'une diffusion de raies Stokes provient de phonons diffusés, créés à partir de l'énergie d'autres photons détruits. Ces raies sont décalées vers la région de plus grande longueur d'onde. La diffusion de raies anti-Stokes est due à l'absorption d'un phonon par une molécule excitée. Ces raies sont décalées vers la région de plus courte longueur d'onde. Les deux types de raies sont localisés symétriquement de part et d'autre du pic de Rayleigh.^[84] En spectroscopie Raman, les raies Stokes ou anti-Stokes seront visibles sur un spectre. La Figure 2.10 présente la différence entre la diffusion Rayleigh et les raies Stokes et anti-Stokes au niveau d'un diagramme énergétique :

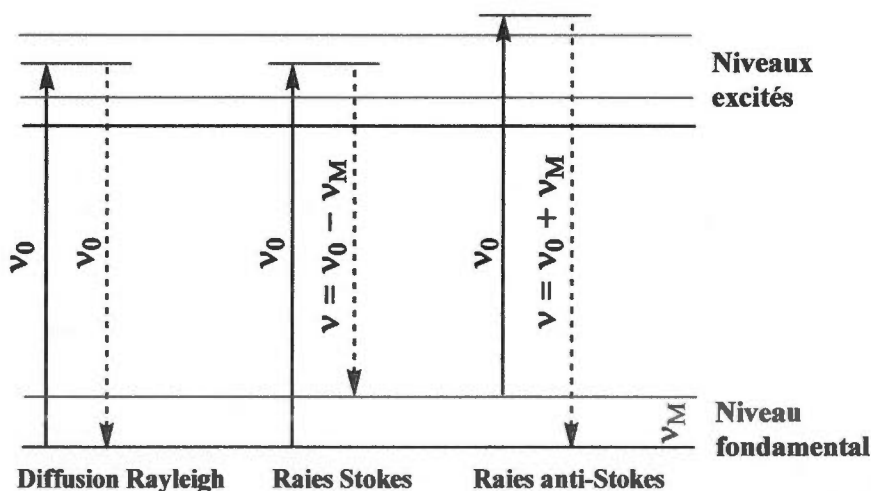


Figure 2.10 Illustration d'un diagramme énergétique de la diffusion Rayleigh et des raies Stokes et anti-Stokes où ν_0 est le nombre d'ondes de la radiation incidente, ν_M est associées aux transitions entre les niveaux de rotation, de vibration et électronique

La spectroscopie Raman est basée sur les transitions vibrationnelles. Les vibrations sont provoquées indirectement par la diffusion de la lumière. En effet, les modes de

vibrations des molécules les rendent polarisables suite à la perturbation de leur nuage électronique. Le domaine d'énergie de la spectroscopie Raman et de l'IR est le même et les spectres sont énergétiquement similaires. Les règles de sélections sont toutefois différentes pour les deux types de spectroscopie.^[84]

2.2.3.2 Instrumentation de la spectroscopie Raman

L'appareil utilisé pour effectuer les mesures Raman dans ce projet est le Renishaw RM 3000 & InVia couplés à des microscopes optiques (Leica) et 4 lasers d'excitation. La longueur d'onde utilisée pour le laser est de 514 nm. La microspectroscopie a été effectuée en mode confocal. Une petite quantité d'échantillon de quelques milligrammes est requise pour faire l'analyse. L'échantillon est soumis à une radiation avec laquelle il interagit et diffuse la radiation vers un collimateur optique. Celui-ci recombine les faisceaux diffusés pour les diriger vers un analyseur de longueur d'onde avant d'atteindre le détecteur. Tout comme l'IR, le nombre de balayages peut être augmenté afin de corriger le rapport signal sur bruit. La puissance du laser incident peut être aussi variée afin d'obtenir un spectre de meilleure qualité.

En effectuant les analyses Raman, des difficultés ont été rencontrées lors de l'acquisition des spectres des échantillons. Il n'était pas possible d'augmenter la puissance de la radiation. Le temps d'acquisition du spectre ne pouvait pas dépasser 1 min, sinon l'échantillon brûlait.

Après avoir subi la délithiation et à la suite des caractérisations effectuées, l'électrode composite peut être assemblée.

2.3 Fabrication de l'électrode composite

Le $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$, du carbone (super C65) ainsi qu'un agent liant ont été mélangés ensemble afin de former un film électrochimique. L'agent liant est un mélange du polyfluorure de vinylidène (PVDF) dans le N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) dans une proportion massique de 3,3%. La suspension a été laissée sous agitation mécanique pendant

24 h. Elle a été récupérée et étalée à l'aide d'un dispositif spécialisé pour les revêtements sur une feuille d'aluminium couverte par une fine couche de carbone. Le revêtement a été ensuite séché pendant 3 h et ensuite laissé pendant 24 h sous vide à 60°C. Un dispositif servant à couper un matériau en forme de disque a été utilisé pour couper la feuille d'aluminium sur laquelle se retrouve le revêtement sec. L'électrode composite a ainsi été formée. Le poids et l'épaisseur des disques de revêtement sont mesurés avant le montage de la pile.

2.3.1 Montage de la pile

Une pile bouton est normalement formée d'un boîtier en aluminium comportant le boîtier supérieur positif et le boîtier inférieur négatif comme le montre la Figure 2.11. Sur le boîtier positif, l'électrode positive est déposée. Quelques gouttes d'électrolyte (LiPF₆/EC/DMC) sont ajoutées. Un séparateur en polypropylène est ensuite déposé. L'électrode négative est une feuille en forme de disque de lithium métallique, celle-ci est déposée par la suite. Une cale métallique ainsi qu'un ressort sont ajoutés afin de combler l'espace vide qui reste dans le boîtier. Le boîtier négatif muni d'un joint d'étanchéité scelle ensuite la pile. Ces étapes ont été faites sous argon dans une boîte à gant avec moins de 1 ppm d'oxygène et d'humidité.

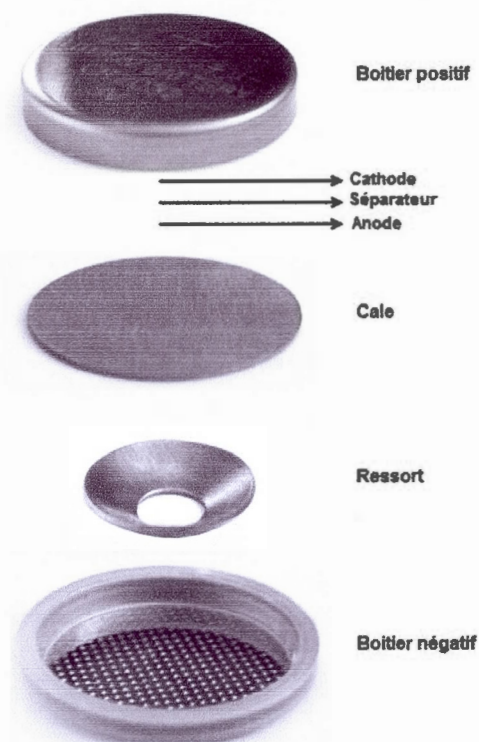


Figure 2.11 Montage d'une pile bouton ^[85]

2.3.2 Tests électrochimiques: Cyclage galvanostatique d'une pile

La pile montée est branchée à un potentiostat qui contrôle le cyclage de la pile. Suite à un courant imposé, le profil du voltage est étudié par rapport à l'électrode de référence qui est dans ce cas-là le lithium métallique et dont le potentiel est -3,0 V vs. ESH. La charge et la décharge s'effectuent dans une fenêtre de voltage choisie, soit de 2,2 à 4,2 V. Le poids du revêtement mesuré préalablement sert à déterminer le courant à imposer à la pile selon l'Équation 2.6 ^[52] :

$$I = \frac{C}{n} \times m \quad (2.6)$$

Où I est le courant à déterminer (mA), C est la capacité théorique $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$ (mAh/g), n représente le temps pendant lequel le courant sera imposé (h) et m est la masse du matériau actif (g).

Il est possible de varier la vitesse de cyclage, il en résulte plusieurs courbes de décharge (ou de charges) avec différents temps de décharge (ou de charge) comme le montre la Figure 2.12 :

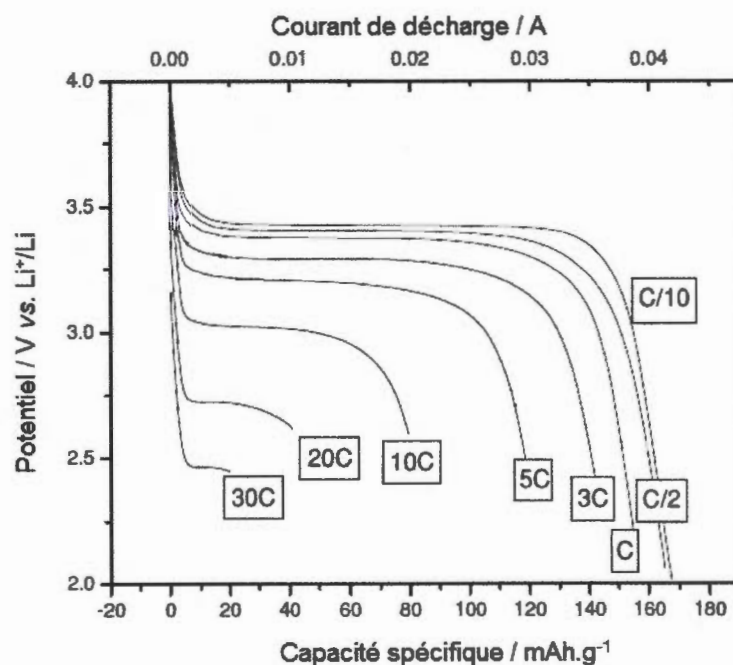


Figure 2.12 Courbes de décharges à différentes vitesses de cyclage et densités de courant ^[52]

Dans la Figure 2.12, la nomination C désigne que pour un courant imposé, le matériau actif est totalement chargé (oxydé) ou déchargé (réduit) pendant une heure. Une valeur de $C/5$ correspond donc à une charge ou une décharge pendant 5 h.

Dans la section suivante, le deuxième projet effectué sur le $C\text{-LiFe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{PO}_4$ sera présenté.

2.4 Quantification du Mn issu du C-LiFe_yMn_{1-y}PO₄ en milieu aqueux et organique

2.4.1 Délithiation du LiFe_yMn_{1-y}PO₄ en milieu aqueux

Les mêmes oxydants soient H₂O₂ et K₂S₂O₈ ont été testés pour délithier le LiFe_yMn_{1-y}PO₄ en milieu aqueux. Le même protocole décrit dans les sous-sections 2.1.1 et 2.1.2 a été utilisé. La quantification du Li et du Mn pour ces tests a été effectuée par ICP-AES. Les résultats obtenus pour ces analyses ont montré que le Mn se dissout en milieu aqueux et cela a mené à la deuxième partie de ce projet qui repose sur la quantification du Mn en milieu organique électrolytique.

2.4.2 Quantification du Mn en milieu organique

Deux méthodes ont été développées dans l'intention de déterminer la teneur de Mn en milieu électrolytique.

La première méthode consistait à utiliser des membranes de dialyse (*Fisherbrand regenerated cellulose dialyse tubing 12000-14000 MWCO*). Quatre membranes en cellulose régénérées ont été remplies par une solution électrolytique (0,5 ou 1 M de LiClO₄/PC). Les membranes bien fermées avec des pinces ont été immergées dans la même solution électrolytique comme le montre la Figure 2.13. Les membranes ont été placées dans un cristallisateur qui est déposé dans un dessiccateur. Au milieu du cristallisateur un agitateur magnétique est déposé. Le dessiccateur est placé sur une plaque chauffante et agitatrice. La température opérationnelle est de 60°C. L'agitation doit rester uniforme tout au long du temps de l'expérience. Le montage a été effectué dans la boîte à gant sous argon. L'expérience débute lorsqu'une certaine quantité de LiFe_yMn_{1-y}PO₄ est ajoutée dans la solution électrolytique du cristallisateur. Chaque trois jours, une membrane est récupérée, l'expérience a pris fin lorsqu'au bout de 12 journées, les quatre membranes ont été récupérées. Un blanc sans l'ajout du LiFe_yMn_{1-y}PO₄ a été effectué selon les mêmes conditions dans un bécher à part.

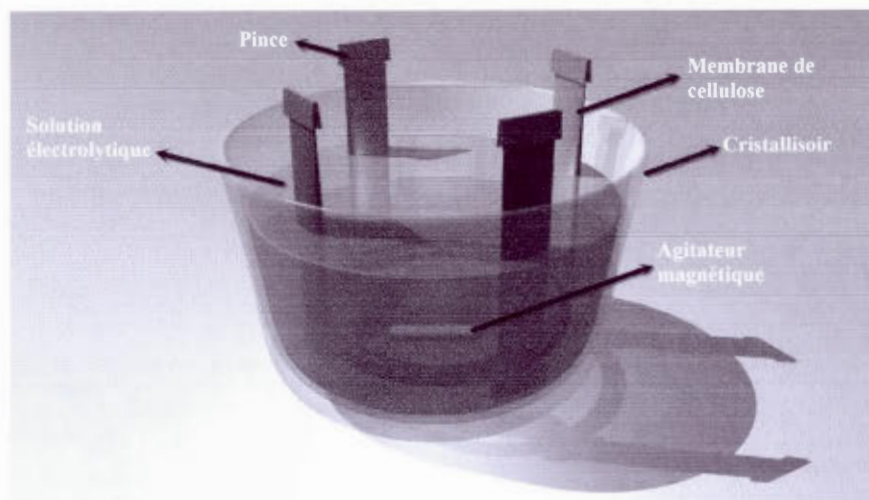


Figure 2.13 Illustration du montage des membranes de cellulose immergées dans une solution électrolytique

Le Mn provenant du $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{PO}_4$, s'il est dissout, devrait traverser la membrane par le phénomène d'osmose comme le montre la Figure 2.14 :

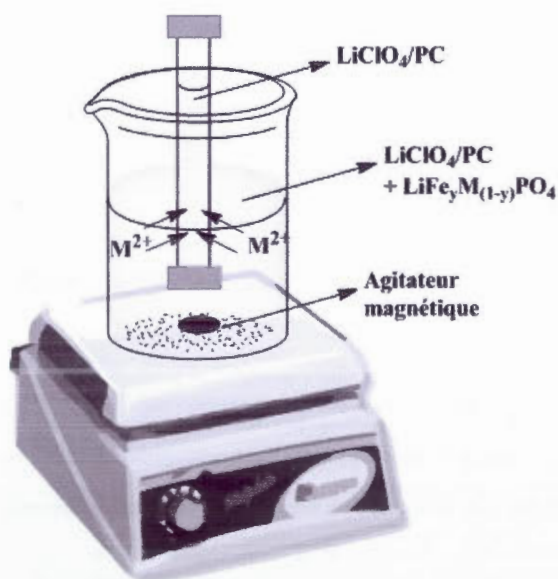


Figure 2.14 Montage simplifié d'une membrane immergée dans une solution électrolytique

La solution électrolytique à l'intérieur de la membrane a été récupérée et sortie de la boîte à gant. Un certain volume a été prélevé et dilué dans des ballons de 25 mL avec 5% (V/V) de HNO_3 dans l'eau. Les solutions sont analysées par ICP-AES.

La deuxième méthode consistait à filtrer les solutions électrolytiques. Un montage de filtration (*VWR 25 mm Filter Holders with Fritted Glass Support*) est assemblé en utilisant des filtres de 25 mm en PVDF (*Millipore Durapore hydrophobic*) ou Al_2O_3 (*Whatman Anopore*) dont la taille des pores est de 20 nm. Une autre façon est d'utiliser des filtres acrodisques en polypropylène dont la taille des pores est de 20 nm. La solution électrolytique contenant une quantité de $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{PO}_4$ a été mise sous agitation pendant une semaine à 60°C . Par la suite, la solution a été filtrée et diluée dans 5% (V/V) de HNO_3 .

La première méthode est supposée être meilleure que la deuxième. En effet, la première repose sur le principe de l'osmose du Mn alors que la deuxième repose sur le principe de la filtration. Étant donné que la taille des poussières est très minime, ces derniers pourraient passer à travers les filtres et par conséquent fausser les résultats. Pour cela, il faut utiliser des filtres dont la taille ne dépasse pas 20 nm. Cependant, l'utilisation des filtres nanométriques est moins pratique puisque la filtration est dure à effectuer. La méthode des membranes de dialyse a été testée une seule fois, mais des problèmes au niveau de l'agitation et de la mise au point du montage ont fait en sorte que la méthode de filtration soit considérée pour le reste du projet. Les filtres en polypropylène ont été utilisés pour les analyses représentées dans le chapitre 4.

La méthode de filtration a été optimisée, en remplaçant le sel de LiClO_4 par du LiBF_4 . La deuxième modification apportée est par l'évaporation à sec de la solution filtrée à l'aide d'une colonne à distillation pendant 15 min à 200°C . Cette étape est importante afin d'éliminer la matrice organique. La troisième modification effectuée est par l'utilisation de l'acide nitrique ultrapur (*Fisherbrand Optima nitric acid*). L'acide a été ajouté dans le ballon qui contenait la solution évaporée. La digestion acide a été portée à ébullition pendant 2 h à 105°C . Cette solution a ensuite été diluée avec de l'eau nanopure dans un ballon jaugé de 25 mL. La dernière modification était en effectuant l'analyse par la méthode des additions connues au lieu de l'étalonnage externe. Le blanc de la méthode subit le même traitement que

les échantillons. L'expérience a été effectuée avec quatre types de solutions décrites dans le Tableau 2.1:

Tableau 2.1 Description des quatre types d'échantillon à analyser

Échantillon	Composition
Blanc 1	Propylène carbonate (PC)
Blanc 2	LiBF ₄ /PC
Référence	LiMn ₂ O ₄
Inconnu (recherché)	LiFe _y Mn _{1-y} PO ₄ dans le LiBF ₄ /PC

La troisième solution de référence a été effectuée puisque le Mn dans le LiMn₂O₄ est reconnu pour se dissoudre dans les électrolytes tels que le LiClO₄/PC, LiBF₄/PC et le LiPF₆/PC [86]. La quatrième solution comporte du LiFe_yMn_{1-y}PO₄ dans le LiBF₄/PC. Chacune de ces solutions est effectuée en triplicata. En tout, 12 solutions ont été analysées initialement par étalonnage externe avec un domaine de concentration allant de 0,01 à 0,04 ppm. En raison de présence d'un effet de matrice dans les solutions, l'expérience a été réalisée par la méthode des additions connues.

2.4.2.1 Analyse par la méthode des additions connues

Dans cette section, une brève description est faite de l'analyse effectuée par la méthode des additions connues nommée également l'ajout dosé. Cette technique permet de déterminer la présence d'une interférence chimique dans la matrice des solutions.

Cette méthode sert non seulement à doser l'échantillon mais aussi elle peut dévoiler des erreurs qui peuvent survenir lors du traitement de l'échantillon ou dévoiler la présence d'un effet de matrice.

Les quatre types d'échantillons à analyser (Tableau 2.1) ont été préparés selon la méthode des additions connues décrite dans le Tableau 2.2:

Tableau 2.2 Description des compositions volumétriques du standard de Mn utilisé et de l'inconnu dans l'échantillon à analyser

Solutions	Composition du standard Mn* (mL)	Composition de l'échantillon (mL)
Blanc	0	
Étalon 1	3	
Étalon 2	5	
Étalon 3	8	5 mL
Étalon 4	10	
Étalon 5	15	

* 0,03 M de Mn dans 5% (V/V) HNO_3

Bien que la méthode des ajouts dosés soit fiable, celle-ci exige beaucoup plus de temps de préparation par rapport à l'étalonnage externe. Dans les chapitres 3 et 4, il sera question des résultats des analyses spectroscopiques, des caractérisations du matériau et des caractérisations électrochimiques.

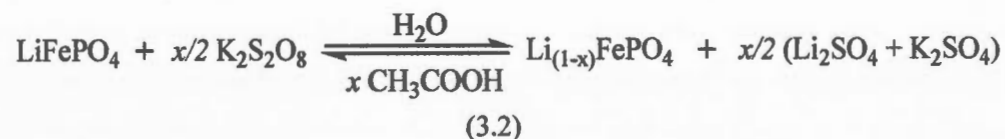
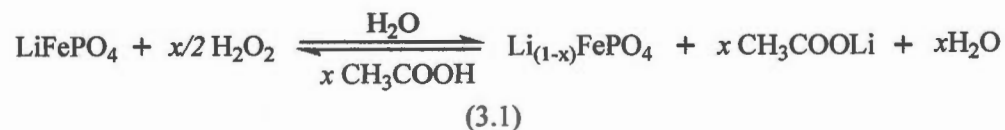
CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA DIFFUSION DU LITHIUM DANS LE PHOSPHATE DE FER ET DE LITHIUM

Dans ce chapitre, le transport du lithium est étudié dans le LiFePO_4 . Les résultats de l'analyse par SAA et ICP-AES du lithium désinséré et du lithium restant dans la structure du Li_xFePO_4 sont présentés. Il est de même pour la quantification du fer et du phosphore dans le LiFePO_4 et le $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$. Les caractérisations DRX, FT-IR et Raman ainsi que la caractérisation électrochimique effectuées sur le produit délithié $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$ seront également présentées.

3.1 Profil de délithiation du C- LiFePO_4

La quantification du lithium extrait du C- LiFePO_4 en fonction du temps est effectuée selon les deux Équations 3.1 et 3.2:



L'analyse du lithium extrait a permis d'étudier la cinétique de la délithiation. La cinétique des réactions d'oxydation utilisant les oxydants H_2O_2 et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ a montré un profil de délithiation représenté dans la Figure 3.1. Les mesures dans ce graphique ont été

effectuées une seule fois et lues en triplicata par l'appareil. La méthode d'analyse utilisée est l'étalonnage externe.

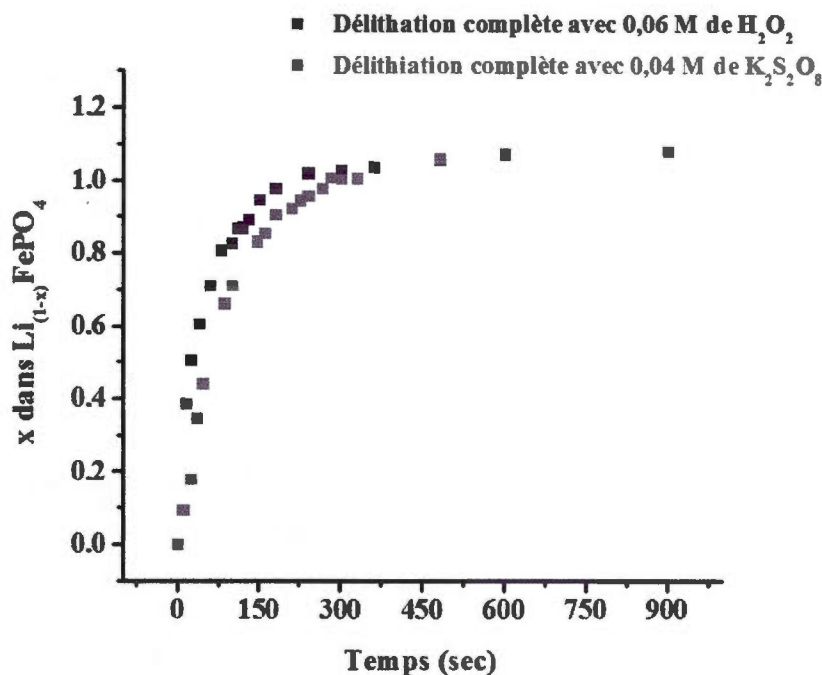


Figure 3.1 Profil de désinsertion du lithium extrait du C-LiFePO₄ en fonction du temps en utilisant le H₂O₂ et le K₂S₂O₈ comme oxydant

La Figure 3.1 montre que la délithiation est complète à partir de 4 min en utilisant le peroxyde d'hydrogène et à partir de 4 min 30 s lorsque le persulfate de potassium est utilisé. La cinétique des deux courbes est rapide au début de la délithiation marquée par une pente fortement positive. Au-delà de 80% de délithiation, la pente devient moins positive et la cinétique devient plus lente pour former un plateau au-delà de 5 min correspondant à la phase *hétérosite* du FePO₄. Il est remarquable que la quantité de lithium extrait dépasse 100% de délithiation. En fait, ce dépassement est probablement attribué à une forme d'impureté présente dans le LiFePO₄. Pour confirmer cette hypothèse, un test a été effectué avec une suspension du LiFePO₄ avec seulement de l'eau. Les analyses ont montré la présence d'une faible quantité de lithium. Cette impureté peut être probablement sous forme de phosphate de lithium Li₃PO₄, Li₂P₂O₇ ou d'autres ^[87].

Vers la fin de la délithiation, la quantité de lithium désinséré varie légèrement avec la concentration de l'oxydant. Pour vérifier si la réaction de délithiation est limitée par la quantité de l'oxydant, un test a été établi avec le H_2O_2 et le $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Il faut 1,5 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dans 120 mL d'eau afin de faire délithier complètement le LiFePO_4 . L'étude visait à utiliser plusieurs quantités d'oxydant en excès en gardant la quantité de LiFePO_4 fixe. La Figure 3.2 représente les résultats obtenus :

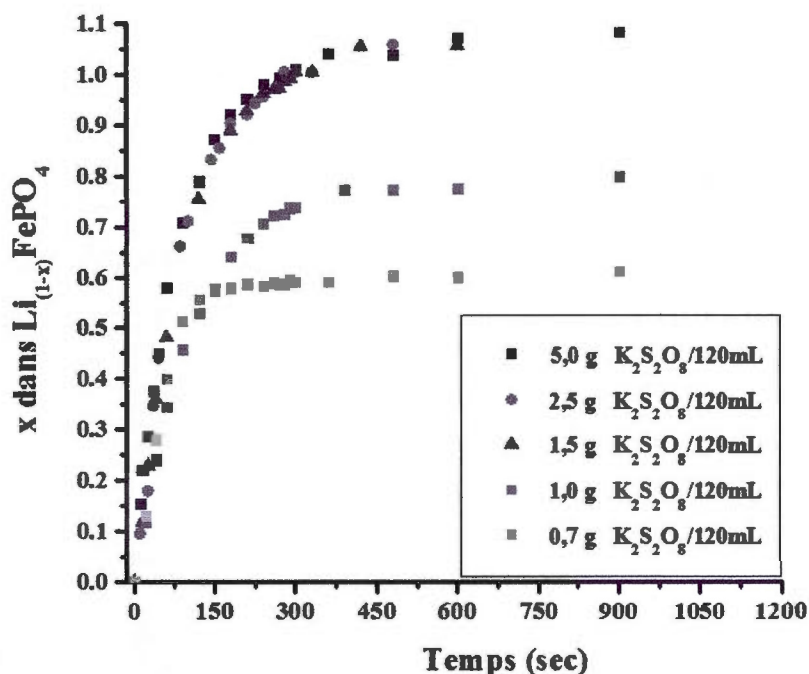


Figure 3.2 Courbes de délithiation avec des quantités de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en excès 5 g (3,3 fois en excès par rapport à 1,5 g) et 2,5 g (1,7 fois en excès par rapport à 1,5 g). Deux autres quantités inférieures à 1,5 g ont été utilisées (1 et 0,7 g)

Selon la Figure 3.2, pour les deux quantités de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en excès (5 et 2,5 dans 120 mL d'eau), le profil de délithiation ainsi que la quantité de lithium désinsérée sont invariables. Lorsque la quantité d'oxydant est à 1 g ou moins, la réaction n'atteint pas une délithiation de 100%. Cela mène à dire que la réaction de délithiation n'est pas limitée par le transport de l'oxydant vers les particules de LiFePO_4 .

Afin de mieux comprendre la cinétique de la délithiation, les valeurs de lithium extrait peuvent être ajustées dans un modèle de diffusion unidimensionnel. Pour cela, il faut utiliser un modèle qui illustre la diffusion unidimensionnelle du lithium le long de l'axe b ^[88]. Cette notion est cohérente avec le modèle proposé par Delmas et coll. ^[49]. Ils mentionnent que le processus de délithiation chimique est initié à différentes régions de la cristallite, la nucléation est dans ce cas instantanée. Plusieurs modèles peuvent être utilisés pour déterminer la constante de vitesse qui permet par la suite de calculer le coefficient de diffusion ^[89]. Ainsi, en se basant sur le modèle de réaction de premier ordre et en résolvant la 2^e loi de Fick de la diffusion unidimensionnelle, il s'en suit l'Équation 3.3:

$$-\ln(1 - \alpha) = k t \quad (3.3)$$

Où α est la fraction de conversion de l'échantillon, D est le coefficient de diffusion, R est le rayon de la particule et t représente le temps. La constante de vitesse k exprimée en s^{-1} est déterminée à partir de la pente du graphique de $\ln(1-\alpha)$ en fonction du temps t exprimé en seconde. Le graphique est représenté dans la Figure 3.3:

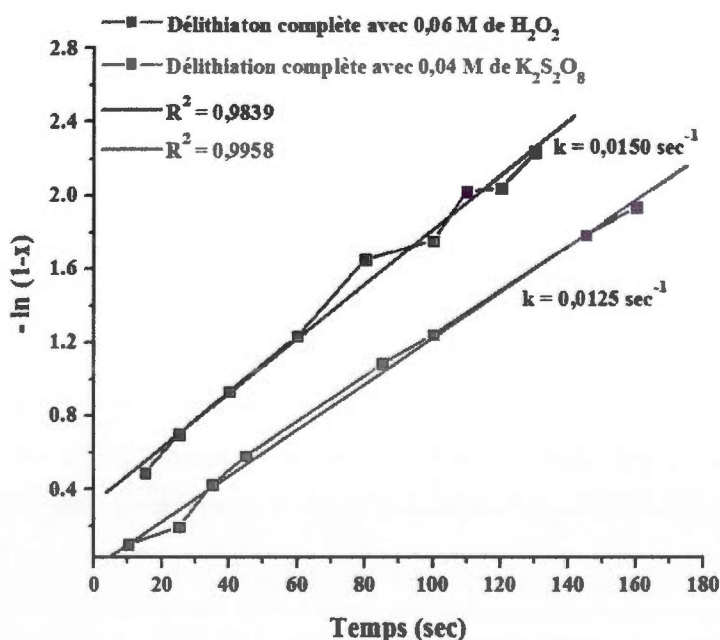


Figure 3.3 Modèle de réaction de premier ordre de la cinétique des deux réactions de délithiation utilisant le H_2O_2 et le $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ comme oxydant

La formule permettant de déterminer le coefficient de diffusion du lithium est représentée dans l'Équation 3.4:

$$D = \frac{4kR^2}{\pi^2} \quad (3.4)$$

Le diamètre des particules de C-LiFePO₄ utilisé est ~250 nm, les coefficients de diffusion du lithium des deux réactions de délithiation sont représentés dans le Tableau 3.1:

Tableau 3.1 Représentation du diamètre des particules de LiFePO₄, de la constante de vitesse et du coefficient de diffusion pour les deux types d'oxydant utilisés

Oxydant	Diamètre des particules de C-LiFePO ₄ (nm)	k (s ⁻¹)	Coefficient de diffusion 10 ⁻¹³ (cm ² /s)
H ₂ O ₂	250	0,0150	9
K ₂ S ₂ O ₈	250	0,0125	8

Les coefficients de diffusion des deux réactions de délithiation sont relativement semblables. Plusieurs essais doivent être réalisés afin de confirmer par des résultats statistiques cette hypothèse. Les deux valeurs obtenues pour le H₂O₂ et K₂S₂O₈ sont respectivement 9 x10⁻¹³ et 8 x10⁻¹³ cm²/s et elles sont comparables aux coefficients de diffusion rapportés dans la littérature (10⁻¹⁸ à 10⁻¹² cm²/s) ^[90] qui sont représentés dans le Tableau 3.2. Les résultats obtenus dans l'ordre de 10⁻¹³ se sont avérés plausibles.

Tableau 3.2 Représentation des coefficients de diffusion du lithium déterminés par plusieurs techniques chimiques, électrochimiques et par des calculs théoriques

Méthode d'analyse	Coefficient de diffusion (cm ² /s)	Référence
GITT*	10 ⁻¹⁶ à 10 ⁻¹⁵	[90a]
PITT**	10 ⁻¹⁴ à 10 ⁻¹²	[91]
EIS***	10 ⁻¹⁷ à 10 ⁻¹²	[91]
V.C.****	~10 ⁻¹⁴	[91]
Oxydation chimique	~10 ⁻¹³	[92]
Calcul théorique	10 ⁻¹⁷ à 10 ⁻¹²	[93]

* GITT: Technique de titration intermittente galvanostatique

** PITT: Technique de titration intermittente potentiostatique

*** EIS: Spectroscopie d'impédance électrochimique

**** V.C. : Voltammétrie cyclique

Bref, l'importance du modèle utilisé dans ce travail pour la détermination du coefficient de diffusion est dans la simplicité et la facilité de la manipulation et des calculs effectués. C'est une nouvelle approche pour le calcul du coefficient de diffusion du lithium qui n'est pas limitée par les considérations et les limitations électrochimiques. En prenant, par exemple, les techniques de GITT et PITT, le potentiel et le courant ne sont pas uniformes en raison de la résistance de l'électrolyte et de l'électrode. En plus, en raison du chemin sinueux de l'électrolyte dans l'électrode composite, le transport ionique se trouve ainsi entravé.

3.1.1 Quantification du lithium, du fer et du phosphore dans le LiFePO₄ et le FePO₄

Avant d'effectuer les caractérisations du produit délithié, celui-ci subit une digestion acide afin de faire concorder la quantité de lithium extrait avec le lithium restant dans la structure. Le fer et le phosphate ont été également quantifiés. L'analyse est réalisée par étalonnage externe par ICP-AES. Le domaine de concentration des standards de lithium est de 0,1 à 1 ppm. Celui du fer et du phosphore est de 1 à 5 ppm. À partir de plusieurs essais, un

exemple est représenté dans le Tableau 3.3. Les résultats représentés dans ce tableau proviennent de solutions analysées une seule fois et lues trois fois par l'appareil.

Tableau 3.3 Représentation des ratios molaires théoriques et pratiques du Li/Fe, Li/P et du Fe/P du LiFePO_4 et du FePO_4 par ICP-ES

LiFePO_4	Li/Fe	Li/P	Fe/P
Valeur théorique	1	1	1
Valeur obtenue	$1,12 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,03$
$\text{FePO}_4 (\text{H}_2\text{O}_2)$	Li/Fe	Li/P	Fe/P
Valeur théorique	0	0	1
Valeur obtenue	$0,014 \pm 0,003$	$0,013 \pm 0,007$	$0,900 \pm 0,007$
$\text{FePO}_4 (\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)$	Li/Fe	Li/P	Fe/P
Valeur théorique	0	0	1
Valeur obtenue	$0,009 \pm 0,012$	$0,008 \pm 0,008$	$0,884 \pm 0,014$

Le ratio molaire Li/Fe n'est pas négligeable pour les produits oxydés, ceci dit qu'une légère portion de lithium demeure dans la structure malgré le fait que l'oxydant soit en excès. Le ratio molaire Fe/P doit donner une valeur égale à 1. Ce ratio doit être constant pendant la délithiation et l'oxydation chimique ne devrait pas l'affecter. Puisque le ratio n'est pas égal à 1, probablement une forme d'impureté telle que le $\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ou d'autres impuretés, est présente. Il est probable aussi qu'un effet de matrice ait lieu, cependant l'analyse n'a pas été effectuée par ajout dosé pour confirmer cette hypothèse.

Dans les sections suivantes, il sera question des résultats des caractérisations des produits Li_xFePO_4 et $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$.

3.2 Caractérisation du C-LiFePO₄ avant et après la délithiation par DRX

Afin de vérifier la formation de la phase *hétérosite* après l'oxydation chimique, le Li_(1-x)FePO₄ obtenu, est caractérisé avec la diffraction des rayons X (DRX). Dans la Figure 3.4, les diffractogrammes du FePO₄ oxydé (Li_(1-x)FePO₄) par les oxydants H₂O₂ et K₂S₂O₈ ainsi que les diffractogrammes théoriques du LiFePO₄ et du FePO₄, sont représentés :

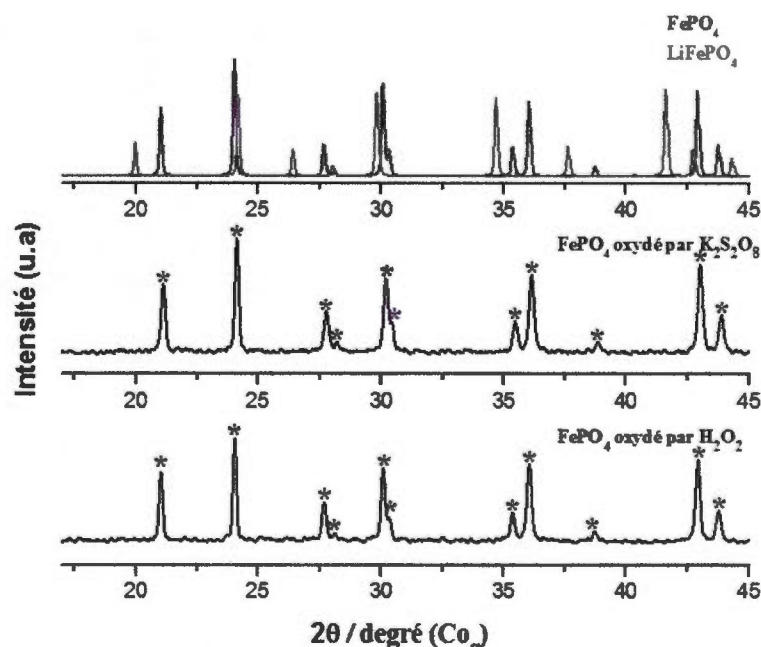


Figure 3.4 Diffractogrammes des deux produits délithiés en utilisant les oxydants K₂S₂O₈ et H₂O₂, comparés aux diffractogrammes calculés du LiFePO₄ et FePO₄

Selon la Figure 3.4, les diffractogrammes des produits oxydés par les deux oxydants sont presque similaires. En comparant ces deux diffractogrammes à celui du FePO₄ théorique, les deux produits comportent tous les pics de la phase *hétérosite*. Aucun pic de la phase *olivine* n'est présent dans les deux diffractogrammes ce qui confirme que la phase *hétérosite* est bel et bien formée. De plus, aucune impureté n'est présente dans les diffractogrammes des produits oxydés, confirmant le fait que ceux-ci n'ont pas subi de déformations structurales après l'oxydation.

Des calculs de paramètres de maille ont été effectués sur les produits oxydés en utilisant un standard interne, soit du silicium. Ce standard sert à éliminer l'effet de déplacement du goniomètre sur l'échantillon. Ces calculs permettent évidemment de déterminer le volume de la maille. Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau 3.4 :

Tableau 3.4 Représentation des résultats des paramètres de maille des produits oxydés, comparés aux valeurs littéraires rapportées par Yamada et coll.^[37b]

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
LiFePO ₄ (de la littérature)	10,323	6,005	4,691	290,784
FePO ₄ (de la littérature)	9,815	5,789	4,781	271,632
FePO ₄ (oxydé par H ₂ O ₂)	9,818	5,791	4,785	272,074
FePO ₄ (oxydé par K ₂ S ₂ O ₈)	9,817	5,789	4,782	271,781

Les paramètres de maille des deux produits oxydés comparés aux valeurs rapportées par Yamada et coll.^[37b] sont relativement semblables. En effet, une différence non significative est observée pour les volumes de la maille des deux produits oxydés.

3.2.1 Caractérisation du C-LiFePO₄ avant et après la délithiation par FT-IR-ATR

Après avoir effectué les caractérisations de DRX, il serait intéressant de comprendre les environnements vibrationnels du matériau avant et après l'oxydation. La spectroscopie d'infrarouge permet ainsi d'identifier les modes de vibrations, les déplacements des bandes ainsi que l'apparition et la disparition des bandes. Les spectres du LiFePO₄ et des deux produits délithiés par les deux oxydants sont représentés dans la Figure 3.5:

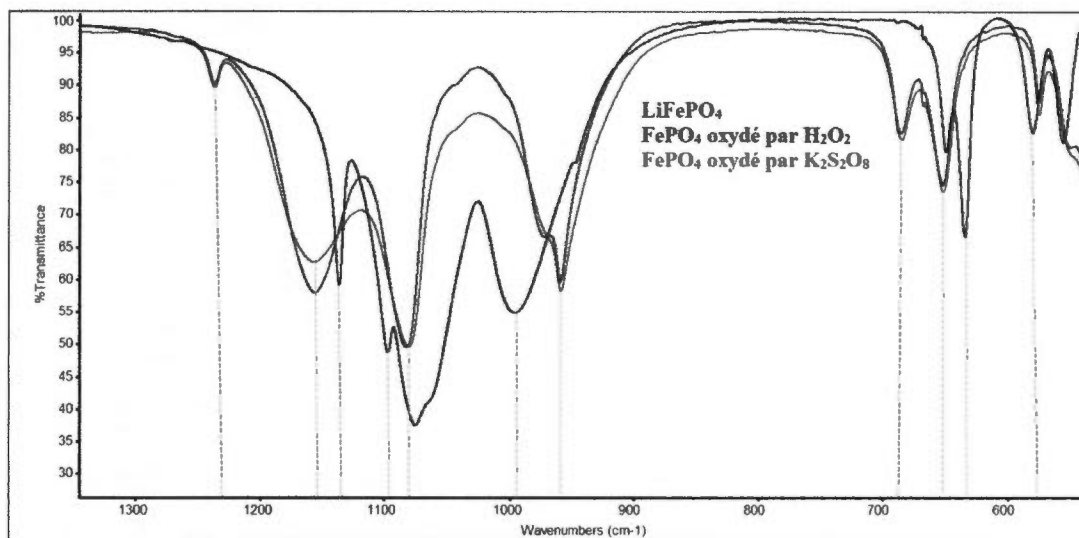


Figure 3.5 Spectres du LiFePO_4 avant la délithiation en noir, les produits délithiés FePO_4 par les deux oxydants H_2O_2 et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ respectivement en bleu et en rouge

Les spectres du FePO_4 en bleu et en rouge diffèrent du spectre en noir du LiFePO_4 . De nouvelles bandes sont apparues après l'oxydation dans les spectres bleu et rouge à environ 1238 cm^{-1} et 684 cm^{-1} . Ces deux bandes sont assignées à la formation de la phase hétérosite et sont couramment nommées les bandes d'oxydation ^[55]. Ces pics augmentent au fur et à mesure que le lithium est désinséré de la structure du LiFePO_4 . Les bandes à environ 1135 , 1060 et 979 cm^{-1} sont dues aux modes d'élongation du lien P-O du groupement phosphate ^[94]. Les bandes à 648 et 633 cm^{-1} sont assignées aux modes de déformation du lien P-O-P du phosphate ^[94].

Les bandes du LiFePO_4 sont réparties en deux groupes, les modes internes et les modes externes ^[87b]. Dans le LiFePO_4 , les modes internes sont attribuées aux vibrations intramoléculaires du groupement phosphate, celles-ci étant à l'origine des assignements de vibrations d'élongation de type ν_1 et ν_3 . Ces assignements sont fortement découplés et englobent les modes symétriques et asymétriques du lien P-O. Ces bandes deviennent plus résolues et séparées en fonction de la diminution de la concentration du lithium. Les travaux de Burba et coll. avaient montré que la substitution isotopique du lithium contribue légèrement aux modes ν_1 et ν_3 . Il existe également les modes de déformation du phosphate de type ν_2 et ν_4 . Ces modes de vibrations sont fortement couplés et impliquent les modes

symétriques et asymétriques du lien P-O-P. Il a été confirmé que les mouvements du lithium contribuent énormément aux modes de déformation du phosphate.^[87b, 95]

Les bandes se trouvant en dessous de 400 cm^{-1} sont à l'origine des modes externes qui correspondent aux vibrations des mailles. Ces bandes sont constituées des mouvements de translation du phosphate, les modes de transition du Fe^{2+} et les modes de translation des ions de lithium. Les atomes d'oxygène les plus proches du groupe de phosphate déterminent l'environnement énergétique des vibrations de translation des ions de lithium.^[87b] Les bandes vers 230 cm^{-1} , qui sont en dehors de la fenêtre spectrale des spectres effectués dans ce projet, correspondent à un mode local des ions de lithium, il s'agit des vibrations à l'intérieur des octaèdres LiO_6 ^[95].

3.2.2 Caractérisation du C-LiFePO₄ avant et après la délithiation par spectroscopie Raman

Après avoir confirmé la formation de la phase hétérosite par les caractérisations DRX et la spectroscopie FT-IR-ATR, il est important de caractériser la couche de carbone qui revête le LiFePO_4 . La spectroscopie Raman permet d'identifier les bandes du carbone et de vérifier si le carbone est fonctionnalisé ou pas. En plus, elle fournit les mêmes informations qu'un spectre IR peut fournir. Dans la Figure 3.6, les spectres du LiFePO_4 et des deux produits délithiés sont représentés :

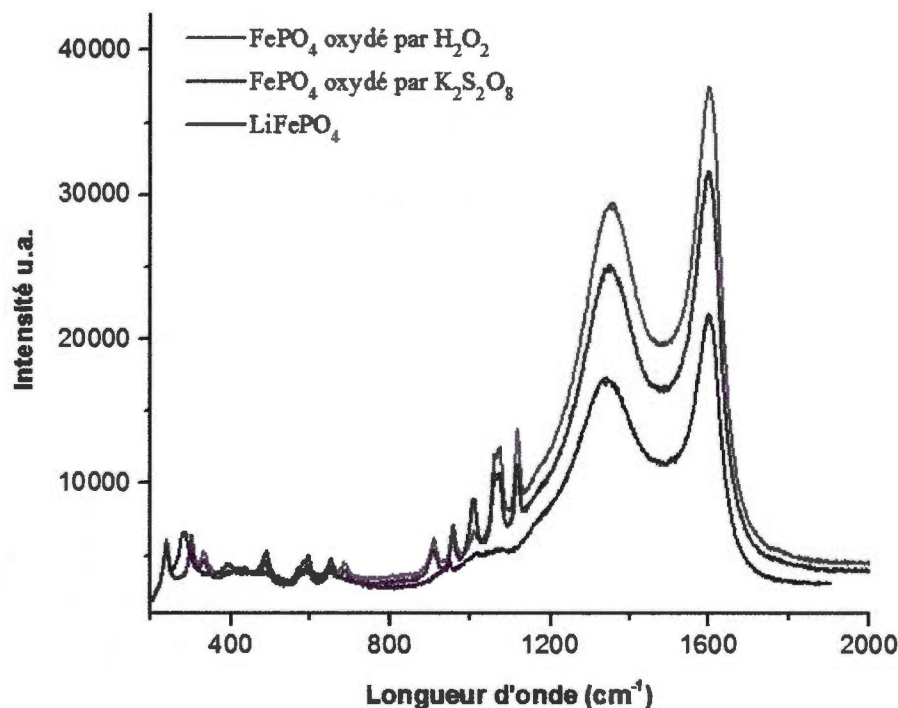


Figure 3.6 Spectres Raman du LiFePO_4 en noir et des produits oxydés en bleu et en rouge

La région spectrale inférieure à 1200 cm^{-1} fournit les mêmes informations qu'un spectre IR. Entre 900 et 1100 cm^{-1} , se retrouvent les trois bandes d'élongations du phosphate dans le LiFePO_4 . La bande 960 cm^{-1} est attribuée aux modes de type ν_1 du lien P-O. Les deux autres bandes sont reliées aux modes de type ν_3 du lien P-O. De même qu'un spectre IR, les bandes, ν_3 entre 1050 et 1150 cm^{-1} deviennent plus intenses lorsque le lithium est extrait^[95-96]. Ces bandes qui apparaissent après l'oxydation sont reliées aux modes d'élongation antisymétriques du phosphate dans le FePO_4 . La bande caractéristique à 960 cm^{-1} de type ν_1 augmente normalement en fonction de la désinsertion. Elle est normalement plus intense lorsque le carbone ne revêt pas le LiFePO_4 (ou le FePO_4)^[95]. Puisque les particules utilisées pour ce projet sont revêtues par du carbone, celui-ci effectue un effet d'écran pouvant affecter l'intensité de toutes les bandes du LiFePO_4 .^[95]

La région spectrale entre 400 et 800 cm^{-1} correspond aux modes de déformations ν_2 et ν_4 du lien O-P-O dans le LiFePO_4 et dans le FePO_4 . Les bandes dans la région 500 à 600 cm^{-1}

deviennent plus intenses avec la délithiation, ceci concorde avec ce qui a été rapporté par Burba et coll.^[87b]

À environ 1004 cm^{-1} , une bande apparaît dans les trois spectres de la Figure 3.6 et celle-ci n'est pas caractéristique du matériau. Elle est attribuée à une déformation de la structure cristalline due à l'effet du laser, surtout que le matériau analysé était fortement sensible à l'irradiation du laser. Cette déformation est assignée à une phase amorphe $\alpha\text{-FePO}_4$.^[97]

Ce qui est important pour cette caractérisation est l'analyse des bandes du carbone graphitique entre 1200 et 1600 cm^{-1} . Les deux bandes intenses se retrouvent surtout à 1345 et 1590 cm^{-1} et correspondent respectivement au pic *D* et au pic *G* du carbone. Le pic *G* est normalement dû aux modes d'élongation des atomes sp^2 dans les chaînes et les anneaux du graphite ordonné. Alors que le pic *D* qui est plus large et moins intense que le pic *G*, est dû à la rupture de la symétrie aux extrémités des feuillets graphitiques. Le pic *D* correspond à la phase graphitique en désordre. Plus le ratio I_D/I_G (*I* pour intensité) est large, plus la phase de désordre est majoritaire dans le carbone. En plus de ces deux bandes intenses bien résolues, il y a deux bandes difficiles à résoudre à 1220 et 1475 cm^{-1} . La déconvulsion des bandes principales *D* et *G* permet d'identifier les bandes non résolues. L'origine de ces deux bandes n'est toujours pas reconnue.^[98] L'analyse des aires sous les pics *D* et *G* a montré que la couche de carbone n'a pas été affectée avant et après l'oxydation du LiFePO_4 .

Bref, la spectroscopie Raman a permis de déterminer que les vibrations intramoléculaires du phosphate sont sensibles à la présence du lithium. La délithiation provoque une redistribution de la densité électronique dans la liaison P-O due en partie à l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} . Cette redistribution affecte les constantes de forces effectives (les fréquences), les moments dipolaires (analysés par l'IR) et la polarisabilité (étudiée en Raman).^[87b]

Dans la section suivante, il sera question des résultats de l'étude de corrélation entre la quantité de l'oxydant et la quantité de lithium désinséré.

3.3 Étude de corrélation entre la quantité de l'oxydant et la quantité de lithium désinséré

Cette section est importante et consiste à montrer une corrélation entre la quantité de l'oxydant ajouté et la quantité de lithium extrait. Les produits délithiés avec différentes quantités de l'oxydant sont caractérisés par la DRX et la FT-IR. Les résultats de la caractérisation DRX sont représentés dans les Figures 3.7 et 3.8 :

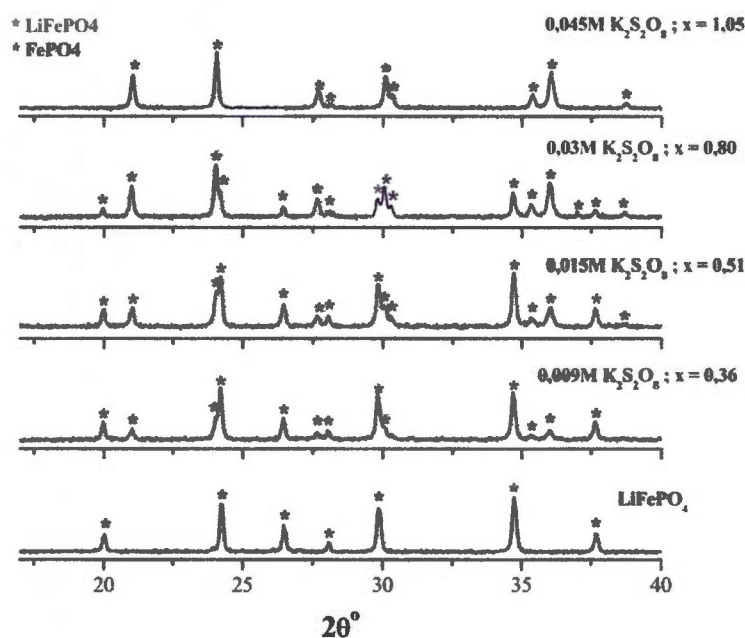


Figure 3.7 Représentation des diffractogrammes des produits délithiés à partir de différentes concentrations de $K_2S_2O_8$. Ces diffractogrammes sont comparés à celui du $LiFePO_4$ avant l'oxydation

La Figure 3.7 montre que pour le produit $LiFePO_4$ non oxydé, une seule phase est observée, soit la phase *olivine*. La phase *hétérosite* commence à apparaître sur le diffractogramme dès qu'une oxydation ait lieu. La quantité de lithium augmente au fur et à mesure que la quantité de l'oxydant augmente jusqu'à ce que la phase *hétérosite* soit formée complètement. La même étude a été effectuée avec le H_2O_2 représentée dans la Figure 3.8:

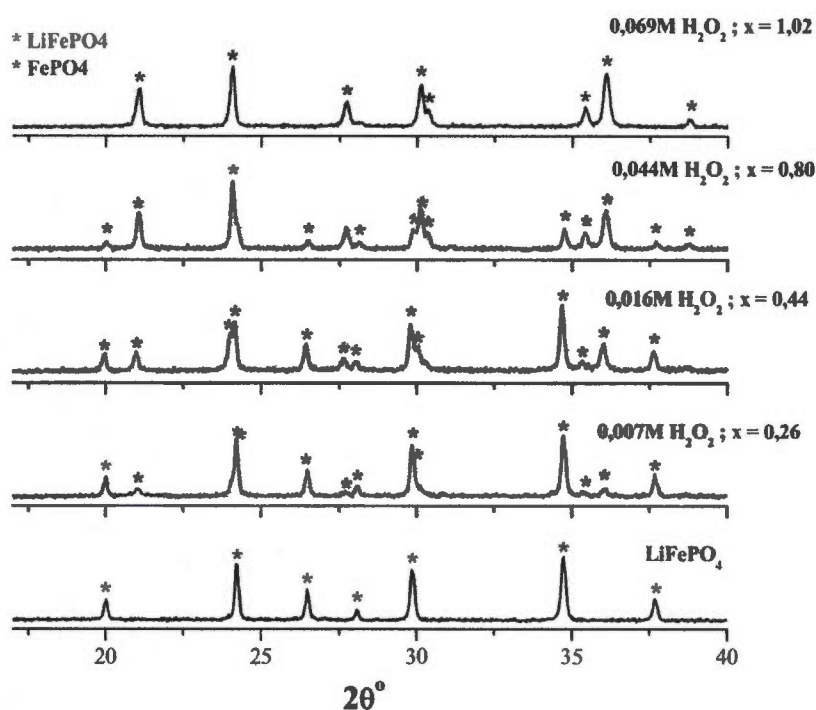


Figure 3.8 Représentation des diffractogrammes des produits délithiés à partir de différentes concentrations de H₂O₂. Ces diffractogrammes sont comparés à celui du LiFePO₄ avant l'oxydation

Cette expérience a été également étudiée par FT-IR, les résultats obtenus sont représentés dans les spectres des Figures 3.9 et 3.10 :

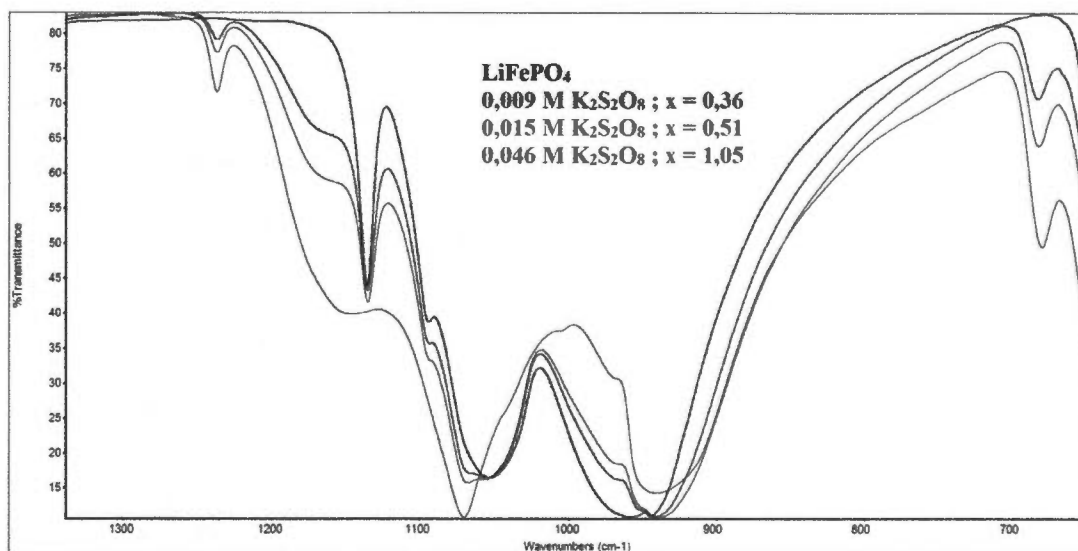


Figure 3.9 Spectres IR du LiFePO₄ avant l'oxydation et des produits oxydés par différentes concentrations de K₂S₂O₈

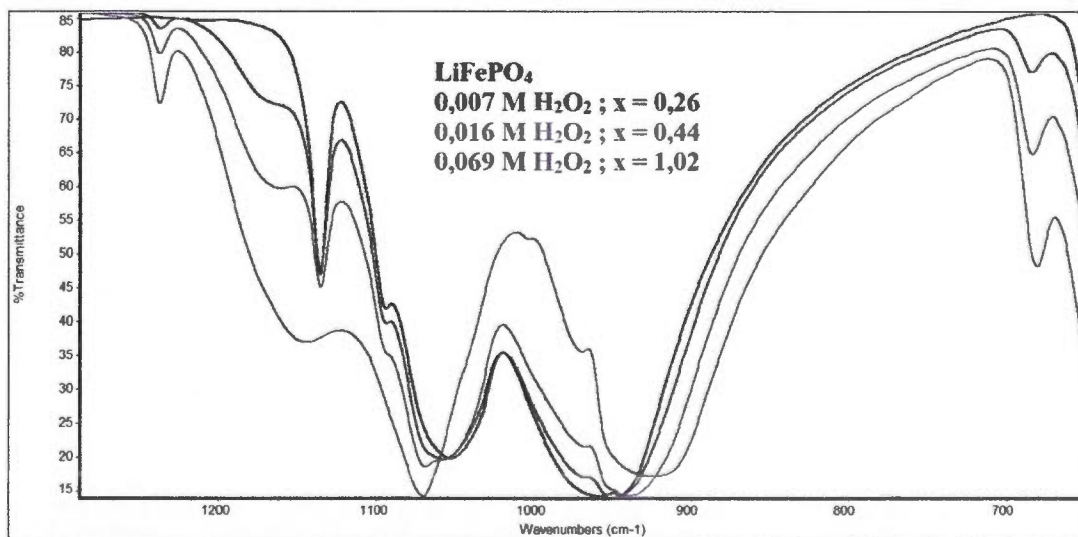


Figure 3.10 Spectres IR du LiFePO₄ avant l'oxydation et des produits oxydés par différentes concentrations de H₂O₂

Dans les spectres de la Figure 3.9 et 3.10, les pics d'oxydation (1238 et 684 cm⁻¹) qui correspondent à la phase *hétérosite* ne sont pas présents avant l'oxydation pour le spectre du LiFePO₄. Ces pics apparaissent et leur intensité augmente au fur et à mesure que la quantité

de l'oxydant augmente. Les bandes du phosphate qui sont localisées dans la région spectrale de 900 à 1150 cm^{-1} subissent des changements de déplacement vers les nombre d'ondes supérieures.

Cette étude confirme la corrélation entre la quantité de lithium désinséré avec la quantité d'oxydant ajoutée.

Puisque les caractérisations par DRX et FT-IR ont confirmé la formation de la phase *hétérosite* et que la couche de carbone est restée intacte après l'oxydation, il est maintenant possible de former l'électrode composite et de monter la pile pour effectuer les tests électrochimiques.

3.4 Caractérisation électrochimique du produit de la délithiation $\text{C-Li}_{1-x}\text{FePO}_4$

Les piles boutons préparées ont été réalisées avec le LiFePO_4 avant l'oxydation avec le FePO_4 oxydé par le H_2O_2 et avec le FePO_4 oxydé par le $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. À noter que les trois piles réalisées ne possèdent pas les mêmes paramètres d'épaisseur, de densité et de masse active. Ces paramètres sont présentés dans le Tableau 3.5:

Tableau 3.5 Représentation des épaisseurs, des densités et de masse active de trois revêtements utilisant comme matière active le LiFePO_4 et le FePO_4 oxydé par les deux oxydants

Matière active	Épaisseur (μm)	Densité (g/cm^3)	Masse active (g)
LiFePO_4	17,8	0,8	0,002
$\text{FePO}_4 (\text{H}_2\text{O}_2)$	27,6	0,9	0,004
$\text{FePO}_4 (\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)$	40,4	0,7	0,004

Le cyclage des piles a été effectué à différentes vitesses de décharges. Le plateau au potentiel 3,45 V vs. Li^+/Li a été obtenu pour les trois piles. Le lithium est réinséré

électrochimiquement pendant 10 cycles et les données représentées dans les courbes de décharges sont celles du 9^e cycle. Ainsi les capacités spécifiques obtenues à la vitesse la plus élevée soit 5C a donné des capacités de 103 et 102 mAh/g respectivement pour les piles du $\text{FePO}_4 (\text{H}_2\text{O}_2)$ et le $\text{FePO}_4 (\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)$. À cette vitesse élevée, les capacités ont atteint environ 60% de la capacité théorique de 170 mAh/g comme le montre la Figure 3.11 :

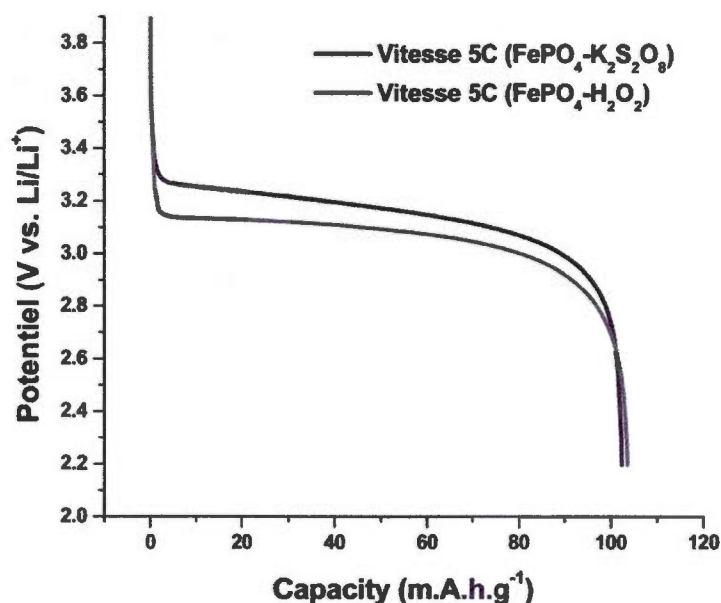


Figure 3.11 Courbes de décharge avec une vitesse de décharge de 5C des deux produits oxydés FePO_4 par les deux oxydants

En imposant une vitesse de décharge de C/10, les capacités obtenues sont 166, 152 et 156 mAh/g respectivement pour les piles du LiFePO_4 , du $\text{FePO}_4 (\text{H}_2\text{O}_2)$ et du $\text{FePO}_4 (\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)$. Les courbes de décharges de ces trois piles sont représentées dans la Figure 3.12:

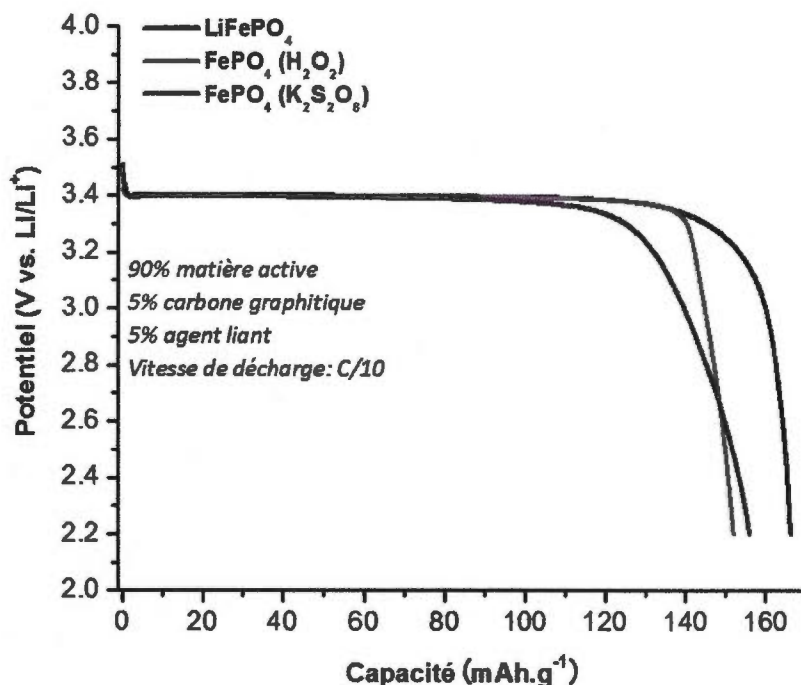


Figure 3.12 Courbes de décharge avec une vitesse de décharge de C/10, du LiFePO₄ et du FePO₄ oxydé par les deux oxydants

Dans la Figure 3.12, la courbe de décharge noire correspondant au LiFePO₄ non oxydé et sert de référence. La capacité obtenue pour la courbe de décharge noire est de 166 mAh/g, cette valeur est proche de la valeur théorique du LiFePO₄, soit 170 mAh/g. Les courbes de décharges des deux produits oxydés FePO₄ (oxydé par le K₂S₂O₈) et du FePO₄ (oxydé par H₂O₂) donnent respectivement des capacités de 156 et de 152 mAh/g. Ces valeurs sont relativement éloignées de la valeur théorique de 170 mAh/g. De plus, la perte dans le système est plus importante pour ces deux courbes comparée à celle du LiFePO₄. Bien que ces courbes soient effectuées à un régime de C/10, il faut quand même tenir compte que l'épaisseur, la densité et la masse active de l'électrode positive ne sont pas pareilles.^[68]

Dans le chapitre suivant, il sera question des résultats du deuxième projet concernant la diffusion du lithium dans le LiFe_yMn_(1-y)PO₄ et la quantification du Mn en milieu aqueux et en milieu organique.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE LA DIFFUSION DU LITHIUM DANS LE PHOSPHATE DE FER MANGANÈSE ET LITHIUM

Dans ce chapitre, les résultats de la quantification du lithium issus de la délithiation du $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$ en milieu aqueux ainsi que la quantification du Mn en milieu électrolytique seront présentés.

4.1 Profil de délithiation du C- $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$

Ce projet avait comme but initialement de faire délithier le $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$ (LFMP) avec le H_2O_2 et le $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en milieu aqueux. Les courbes de la délithiation sont représentées dans la Figure 4.1:

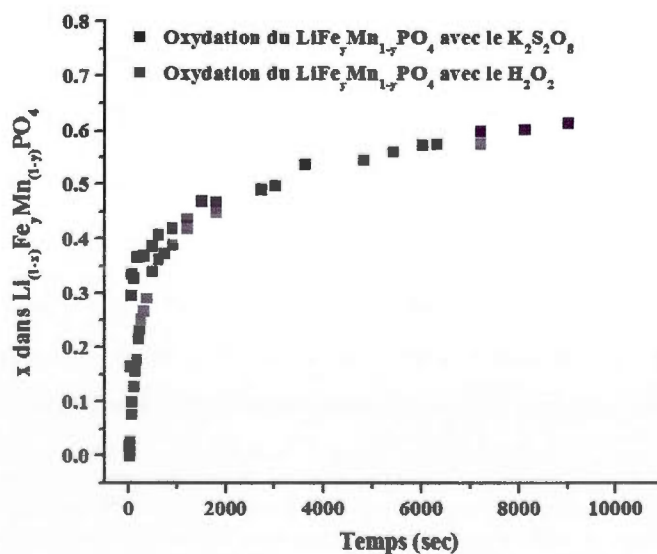


Figure 4.1 Courbes de délithiation du $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$ en fonction du temps en utilisant les deux oxydants H_2O_2 et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

La cinétique de la délithiation est rapide au bout de 2 min d'oxydation. Cependant, l'ascension de la courbe diminue progressivement au-delà d'environ 30 min (1000 sec) et le lithium n'était qu'à 60% désinséré après 3 hr de réaction. Ces résultats ne sont pas plausibles, en conséquence un test a été effectué en préparant trois suspensions. Ainsi, du $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$ est mis en suspension dans l'eau et du $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$ dans l'eau et de l'acide acétique, ainsi que du $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$ en présence de l'oxydant, de l'eau et de l'acide. Les résultats obtenus par ICP-AES sont représentés dans le Tableau 4.1 :

Tableau 4.1 Représentation des analyses du Li, du Mn et du Fe extrait du $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$ dans les trois suspensions. Les analyses sont obtenues par l'analyse ICP-AES

Suspension	Li extrait*	Mn extrait*	Fe extrait*
Blanc LFMP/eau	$0,04 \pm 0,00$	$0,01 \pm 0,00$	Non détecté
Blanc LFMP/eau/acide	$0,15 \pm 0,00$	$0,04 \pm 0,02$	$0,002 \pm 0,005$
LFMP oxydé ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)	$0,61 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,01$	Non détecté

* Les valeurs ont été calculées par rapport à la masse et la composition initiale du $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$

Bien qu'il fût espéré que le $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$ soit stable en milieu aqueux, sa délithiation ne peut s'effectuer en milieu aqueux puisque les résultats du Tableau 4.1 montrent que le Mn se dissout. Ceci a mené à la question sur la stabilité du $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$ en milieu organique qui représente l'électrolyte dans une pile au lithium. Il est important que le Mn ne soit pas dissout dans l'électrolyte, dans le cas échéant le matériau de cathode ne sera pas stable et ceci l'empêche d'atteindre les performances attendues.

4.2 Quantification du Mn en milieu électrolytique

Les tests en milieu électrolytique ont été effectués avec quatre suspensions représentées dans le Tableau 2.1 repris du chapitre 2:

Échantillon	Composition
Blanc 1	Propylène carbonate (PC)
Blanc 2	LiBF ₄ /PC
Référence	LiMn ₂ O ₄
Inconnu (recherché)	LiFe _y Mn _{1-y} PO ₄ dans le LiBF ₄ /PC

Les analyses de ces échantillons avaient été faites par étalonnage externe qui a montré une reproductibilité limitée en raison de la présence probable d'un effet de matrice. Pour cela, la méthode de l'étalonnage externe a été remplacée par la méthode des additions connues. Avec cette méthode, il a été possible de démontrer la présence d'un effet de matrice comme le montre la Figure 4.2 :

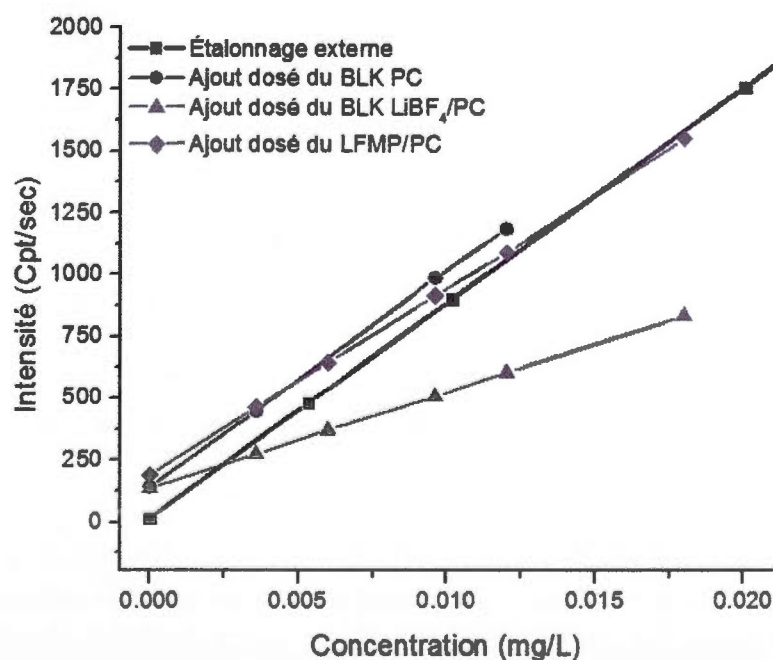


Figure 4.2 Représentation de la courbe d'étalonnage en noir et les courbes d'ajout dosé des blancs PC et LiBF₄/PC et de l'échantillon recherché LFMP/LiBF₄/PC. L'axe des abscisses représente la concentration des standards externes et le standard additionné utilisé pour l'ajout dosé

Dans la Figure 4.2, la courbe d'ajout dosé du blanc PC en bleu est parallèle à la courbe d'étalonnage externe. Ceci veut dire que le solvant PC seul utilisé ne provoque pas d'interférences spectrales ou chimiques. La courbe du blanc LiBF_4/PC et celle du $\text{LFMP}/\text{LiBF}_4/\text{PC}$ entrent en intersection avec la courbe d'étalonnage externe. Ainsi, il existe une interférence chimique provoquant un effet de matrice.

Les résultats de concentrations du Mn analysés par ajout dosé des quatre échantillons sont représentés dans le Tableau 4.2 :

Tableau 4.2 Représentation des concentrations de Mn obtenues par l'analyse d'ajout dosé en ICP-AES et des limites de détection (LOD) des quatre échantillons effectués en triplicata

	Blanc propylène carbonate (PC)	Blanc LiBF_4/PC	LiMn_2O_4 dans LiBF_4/PC	$\text{LiFe}_x\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$ dans LiBF_4/PC
Essai 1 (mg/L)	$0,0109 \pm 0,0007$	$0,0110 \pm 0,0002$	$1,1615 \pm 0,0538$	$0,0232 \pm 0,0005$
Essai 2 (mg/L)	$0,1992 \pm 0,0048$	$0,0102 \pm 0,0003$	$1,1220 \pm 0,0707$	$0,0158 \pm 0,0002$
Essai 3 (mg/L)	$0,0100 \pm 0,0004$	$0,0135 \pm 0,0009$	$1,4032 \pm 0,0843$	$0,0409 \pm 0,0002$
Valeur moyenne (mg/L)	$0,0105 \pm 0,0008$	$0,0116 \pm 0,0010$	$1,2289 \pm 0,1225$	$0,0266 \pm 0,0006$
LOD (mg/L)	0,0016	0,0014	0,2088	0,0009

La valeur de l'essai 2 du blanc 1 (propylène carbonate : PC), soit 0,1992 mg/L est rejetée selon le test Q (effectué à 95% de confiance) calculé selon l'Équation 4.1^[73]:

$$Q_{\text{exp}} = \frac{|x_q - x_n|}{w} \quad (4.1)$$

Où, w est l'étendue signifiant la différence entre la valeur la plus élevée et la valeur la plus basse. x_q est la valeur suspecte et x_n est la valeur la plus proche de la valeur suspecte. La valeur de Q_{exp} de 0,995 est supérieure à la valeur critique Q_{cri} de 0,970 pour un niveau de confiance à 95%, d'où Q_{exp} doit être rejetée.

La valeur moyenne du blanc 2 (LiBF₄/PC) $0,0116 \pm 0,0010$ ppm et celle du blanc 1 (PC) $0,0105 \pm 0,0008$ ppm ne sont pas statistiquement différents. Ceci montre que le sel utilisé LiBF₄ n'affecte pas le signal. Ce même test avait été effectué avec le LiClO₄ dans du PC et les résultats avaient montré un effet important du chlore sur le signal. En effet, le chlorure est reconnu pour provoquer une interférence spectrale sur le signal ^[99].

La valeur moyenne obtenue pour le LiMn₂O₄/LiBF₄/PC est de $1,2289 \pm 0,1225$ ppm. Celle-ci est significativement supérieure à la valeur des deux blancs. Elle est également supérieure à la valeur du LFMP/LiBF₄/PC, soit $0,0266 \pm 0,0006$ ppm.

Les résultats obtenus pour ce test montrent que le Mn issu du LiFe_yMn_(1-y)PO₄ est moins soluble dans les électrolytes comparé au LiMn₂O₄ reconnu pour son instabilité en raison de la dissolution du Mn ^[86]. Ce test a été effectué sur une durée d'une semaine, ce qui n'est pas concluant puisque dans la littérature les tests de détection du Mn sont effectués sur une période d'au moins 2 mois.

À noter que toutes les valeurs obtenues sont supérieures à la limite de détection de chaque échantillon calculée selon l'Équation 4.2 :

$$\text{LOD} = 3 \times S_c \quad (4.2)$$

Où S_c représente l'écart sur la concentration calculée pour une analyse d'ajout dosé exprimée en mg/L. S_c est calculée à partir de l'Équation 4.3 ^[73].

$$S_c = C_x \sqrt{\left(\frac{S_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{S_b}{b}\right)^2} \quad (4.3)$$

Où S_m et S_b sont respectivement les écarts type sur la pente m et sur l'ordonnée à l'origine b .

Bref, les résultats de ce chapitre ont démontré que le Mn du LiFe_yMn_(1-y)PO₄ se dissout en milieu aqueux. Les résultats dans le milieu électrolytique ont montré que le Mn dans le LiFe_yMn_(1-y)PO₄ se dissout moins que celui dans le LiMn₂O₄.

CHAPITRE V

CONCLUSION

Dans ce travail de recherche, deux projets distincts ont été réalisés. Le premier projet consiste à déterminer le coefficient de diffusion du lithium D_{Li}^+ dans le $C-LiFePO_4$. Pour ce faire, une oxydation chimique a été effectuée afin de délithier le $C-Li_xFePO_4$ de départ. Les oxydants H_2O_2 et le $K_2S_2O_8$ ont été employés dans cette réaction. La cinétique de la délithiation a été étudiée et les résultats obtenus par cette étape ont permis la détermination des constantes de vitesse ainsi que le D_{Li}^+ . Le produit délithié, soit $Li_{(1-x)}FePO_4$ a été caractérisé par la DRX, spectroscopie FT-IR, spectroscopie Raman et par électrochimie.

Les courbes de cinétique utilisant les deux oxydants ont démontré qu'après un temps de réaction de 5 minutes, le $LiFePO_4$ peut être chargé (oxydé) complètement. Les D_{Li}^+ obtenus pour les oxydations effectuées avec le H_2O_2 et le $K_2S_2O_8$ sont respectivement $9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $8 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$. Ces résultats sont comparables aux valeurs retrouvées dans la littérature pouvant varier entre 10^{-12} à $10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$.

La caractérisation par DRX du $LiFePO_4$ et du $Li_{(1-x)}FePO_4$ oxydé par H_2O_2 et $K_2S_2O_8$, a démontré la présence de la phase *hétérosite*, correspondant à la formation du produit délithié. L'absence des raies correspondantes à la phase *olivine* ou d'une phase d'impureté par les diffractogrammes des produits délithiés confirment la présence d'une seule phase *hétérosite*. Les calculs de volumes de la maille élémentaire ont montré que le volume du $Li_{(1-x)}FePO_4$ (oxydé par le H_2O_2) est de $272,04 \text{ \AA}^3$ et du $Li_{(1-x)}FePO_4$ (oxydé par le $K_2S_2O_8$) est de $271,78 \text{ \AA}^3$. Ces valeurs sont relativement similaires et comparables aux valeurs littéraires de $271,63 \text{ \AA}^3$. De plus, ils sont significativement différents du produit lithié dont la valeur est de $290,78 \text{ \AA}^3$ selon la littérature ce qui représente une contraction de $\sim 6,9 \%$

Les résultats obtenus par la spectroscopie FT-IR ont montré pour les produits délithiés l'apparition de nouvelles bandes de vibrations comportant les deux pics d'oxydation. Ces deux pics sont situés à 1238 cm^{-1} et 684 cm^{-1} . Il a été observé que les bandes du groupement phosphate localisées entre $630\text{ et }650\text{ cm}^{-1}$ et entre $980\text{ et }1140\text{ cm}^{-1}$ sont déplacées vers les nombres d'ondes plus élevés dans les spectres des deux produits oxydés. Le déplacement de ces bandes démontre que l'environnement vibrationnel du groupement phosphate n'est pas le même lorsque le lithium est désinséré de la structure LiFePO_4 .

Les spectres Raman ont montré que les pics du carbone graphitique n'ont subi aucun changement après l'oxydation. Par conséquent, la couche de carbone n'a pas été affectée suite à l'oxydation.

Le cyclage des piles utilisant le LiFePO_4 , $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$ (oxydé par H_2O_2) et du $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$ (oxydé par $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) présente des capacités spécifiques de 166, 152 et 156 mAh/g à un régime de C/10. Ces valeurs s'approchent de la capacité théorique maximale de 170 mAh/g du LiFePO_4 .

Le deuxième projet consiste à déterminer le D_{Li}^+ dans le $\text{C-LiFe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{PO}_4$. La procédure pour la délithiation est similaire à celle utilisée pour le LiFePO_4 . Les résultats obtenus après un temps de réaction de 3 heures démontrent que le produit contient encore 40% de lithium. Une raison pour expliquer ce phénomène est la dissolution du Mn en milieu aqueux lors de la délithiation. Ces résultats ont mené à s'interroger sur la stabilité du $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$ en milieu électrolytique semblable à celui retrouvé dans une pile au lithium.

Une méthode de quantification de Mn a été développée à cet effet. Les résultats obtenus à 60°C ont montré que le Mn issu du $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{PO}_4$ est moins soluble dans l'électrolyte (LiBF_4/PC) comparé au LiMn_2O_4 dans lequel le Mn est dissout en milieu électrolytique. La concentration de Mn obtenue pour le $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$ dans le LiBF_4/PC est de $0,0266 \pm 0,0006\text{ mg/L}$ et celle au LiMn_2O_4 dans le LiBF_4/PC est de $1,4032 \pm 0,0843\text{ mg/L}$.

Ainsi, il a été important de déterminer si la méthode développée pour la quantification de Mn permettait des interférences chimiques. Les résultats obtenus à partir des courbes

d'étalonnage issues de l'analyse d'ajout dosé des suspensions du blanc 1 (PC), blanc 2 (LiBF_4/PC) et $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{(1-y)}\text{PO}_4$ (LiBF_4/PC) comparées à la courbe de l'étalonnage externe, ont montré la présence d'un effet de matrice.

Bref, bien que la méthode de quantification du Mn par ajout dosé soit validée, il demeure qu'elle exige beaucoup de temps et de travail ce qui rend son utilisation en milieu industriel moins pratique. Elle pourrait toutefois être utilisée pour valider une autre méthode.

5.1 Travaux futurs

À partir des résultats concernant la diffusion de lithium dans le LiFePO_4 , il serait intéressant d'étudier la diffusion du lithium en utilisant d'autres types d'oxydants dans de différents milieux chimiques. Ce travail a été entamé par notre groupe de recherche. L'idée consiste à étudier la cinétique de la délithiation du LiFePO_4 en utilisant par exemple le NO_2BF_4 comme oxydant dans différents solvants tels que l'eau, l'acétonitrile et un milieu électrolytique composé de $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}$.

La méthode de délithiation développée par notre groupe pourrait également être essayée avec d'autres matériaux de cathode. Cependant, le potentiel redox et la stabilité du matériau doivent être vérifiés avant d'effectuer cette étude.

En ce qui concerne la méthode développée pour la quantification du Mn dans un milieu électrolytique, il est important de refaire le test sur une durée d'environ deux mois. En effet, les tests de solubilité du Mn dans les milieux électrolytiques sont généralement effectués sur une longue durée. Ainsi, ce test pourrait être réalisé avec d'autres types d'électrolytes tels que le LiPF_6/PC . Celui-ci est couramment utilisé dans les piles au lithium. Cependant, il faut tenir compte de la possibilité de formation de l'acide hydrofluorique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Mathis, *Les énergies, comprendre les enjeux*, Versailles, **2011**, p. 65-132.
- [2] A. Cho, *Science* **2010**, *329*, 786-787.
- [3] <http://www.areva.com/FR/activites-1370/traitements-et-recyclage-des-dechets-nucleaires.html> **06/11/2012**.
- [4] <http://www.hydroquebec.com/comprendre/eolienne/index.html> **06/11/2012**.
- [5] B. Dunn, H. Kamath and J.-M. Tarascon, *Science* **2011**, *334*, 928-935.
- [6] P. Sharma and T. S. Bhatti, *Energy Conversion and Management* **2010**, *51*, 2901-2912.
- [7] R. Kötz and M. Carlen, *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 2483-2498.
- [8] P. Simon and Y. Gogotsi, *Nat Mater* **2008**, *7*, 845-854.
- [9] T. Wildi, *Électrotechnique*, Bruxelles, **2000**, p. 138-141.
- [10] a) P. J. Hall and E. J. Bain, *Energy Policy* **2008**, *36*, 4352-4355; b) M. Winter and R. J. Brodd, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4245-4270.
- [11] M. Wakihara, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2001**, *33*, 109-134.
- [12] G.-A. Nazri and G. Pistoia, *Lithium batteries*, New York, **2009**, p. 6, 8, 25, 26, 29, 114, 171, 315, 316, 509, 512, 517, 519, 522, 526, 527.
- [13] J. Wang and X. Sun, *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 5163-5185.
- [14] J. H. Miedema and H. C. Moll, *Resources Policy* **2013**, *38*, 204-211.
- [15] J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature* **2001**, *414*, 359-367.
- [16] <http://vehiculeselectriques.gouv.qc.ca/plan-action.asp> **05/07/2013**.
- [17] K. Xu, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4303-4418.
- [18] a) J. B. Goodenough and Y. Kim, *Chemistry of Materials* **2009**, *22*, 587-603; b) D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J. S. Gnanaraj and H.-J. Kim, *Electrochimica Acta* **2004**, *50*, 247-254.
- [19] a) Z. Zhang, L. Hu, H. Wu, W. Weng, M. Koh, P. C. Redfern, L. A. Curtiss and K. Amine, *Energy & Environmental Science* **2013**, *6*, 1806-1810; b) M. C. Smart, B. V.

Ratnakumar, V. S. Ryan-Mowrey, S. Surampudi, G. K. S. Prakash, J. Hu and I. Cheung, *Journal of Power Sources* **2003**, 119–121, 359-367.

[20] <http://www.hbcnetbase.com.proxy.bibliotheques.ugam.ca:2048/> *Handbook of Chemistry and Physics*, (Ed. CRC), **2013**.

[21] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less and A. M. Sastry, *Journal of Power Sources* **2010**, 195, 7904-7929.

[22] W.-J. Zhang, *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 13-24.

[23] a) W.-J. Zhang, *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 2962-2970; b) B. Fuchsbichler, C. Stangl, H. Kren, F. Uhlig and S. Koller, *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 2889-2892.

[24] a) P. Verma, P. Maire and P. Novák, *Electrochimica Acta* **2010**, 55, 6332-6341; b) S. Pruvost, C. Hérold, A. Hérold and P. Lagrange, *Carbon* **2004**, 42, 1825-1831.

[25] P. Zuo, G. Yin and Y. Ma, *Electrochimica Acta* **2007**, 52, 4878-4883.

[26] Z. Chen, I. Belharouak, Y. K. Sun and K. Amine, *Advanced Functional Materials* **2013**, 23, 959-969.

[27] http://www.hydroquebec.com/innovation/fr/pdf/Fiche_MateriauxBatteries_F.pdf
14/07/2013.

[28] B. Scrosati and C. A. Vincent, *MRS Bulletin* **2000**, 25, 28-30.

[29] a) C. Masquelier and L. Croguennec, *Chemical Reviews* **2013**; b) J. Cuppoletti, *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*, **2011**, p. 622-630.

[30] M. Guilmard, C. Poullierie, L. Croguennec and C. Delmas, *Solid State Ionics* **2003**, 160, 39-50.

[31] X.-M. Liu, W.-L. Gao and B.-M. Ji, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2012**, 61, 56-61.

[32] A. Kraytsberg and Y. Ein-Eli, *Advanced Energy Materials* **2012**, 2, 922-939.

[33] B. Xu, D. Qian, Z. Wang and Y. S. Meng, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2012**, 73, 51-65.

[34] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, 144, 1188-1194.

[35] X.-Y. Qiu, Q.-C. Zhuang, Q.-Q. Zhang, R. Cao, P.-Z. Ying, Y.-H. Qiang and S.-G. Sun, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, 14, 2617-2630.

- [36] J. Chen, M. J. Vacchio, S. Wang, N. Chernova, P. Y. Zavalij and M. S. Whittingham, *Solid State Ionics* **2008**, *178*, 1676-1693.
- [37] a) M. E. Arroyo-de Dompablo, J. M. Gallardo-Amores and U. Amador, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2005**, *8*, A564-A569; b) A. Yamada, H. Koizumi, S. I. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Nakamura and Y. Kobayashi, *Nature Materials* **2006**, *5*, 357-360.
- [38] a) G. Li, H. Azuma and M. Tohda *Electrochemical and Solid-State Letters* **2002**, *5*, A135-A137; b) S. K. Martha, J. Grinblat, O. Haik, E. Zinigrad, T. Drezen, J. H. Miners, I. Exnar, A. Kay, B. Markovsky and D. Aurbach, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 8559-8563.
- [39] D. Wang, H. Buqa, M. Crouzet, G. Deghenghi, T. Drezen, I. Exnar, N.-H. Kwon, J. H. Miners, L. Poletto and M. Grätzel, *Journal of Power Sources* **2009**, *189*, 624-628.
- [40] H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, L.-F. Cui, H. Sanchez Casalongue, Y. Li, G. Hong, Y. Cui and H. Dai, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 7364-7368.
- [41] G. R. Gardiner and M. S. Islam, *Chemistry of Materials* **2009**, *22*, 1242-1248.
- [42] G. Kobayashi, A. Yamada, S.-i. Nishimura, R. Kanno, Y. Kobayashi, S. Seki, Y. Ohno and H. Miyashiro, *Journal of Power Sources* **2009**, *189*, 397-401.
- [43] C. Delacourt, J. Rodríguez-Carvajal, B. Schmitt, J.-M. Tarascon and C. Masquelier, *Solid State Sciences* **2005**, *7*, 1506-1516.
- [44] J. L. Allen, T. R. Jow and J. Wolfenstine, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 2108-2111.
- [45] V. Srinivasan and J. Newman, *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, *151*, A1517-A1529.
- [46] A. S. Andersson and J. O. Thomas, *Journal of Power Sources* **2001**, *97-98*, 498-502.
- [47] L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M. Y. Wu, P. Kooyman, C. Masquelier and J. M. Tarascon, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 5520-5529.
- [48] G. Brunetti, D. Robert, P. Bayle-Guillemaud, J. L. Rouvière, E. F. Rauch, J. F. Martin, J. F. Colin, F. Bertin and C. Cayron, *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 4515-4524.
- [49] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras and F. Weill, *Nat Mater* **2008**, *7*, 665-671.
- [50] R. Malik, A. Abdellahi and G. Ceder, *Journal of The Electrochemical Society* **2013**, *160*, A3179-A3197.

- [51] C. V. Ramana, A. Mauger, F. Gendron, C. M. Julien and K. Zaghib, *Journal of Power Sources* **2009**, *187*, 555-564.
- [52] P. Prosini, *Iron Phosphate Materials as Cathodes for Lithium Batteries*, New York, **2011**, p. 75, 76.
- [53] C. Zhu, K. Weichert and J. Maier, *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 1917-1921.
- [54] A. Fedorková, H.-D. Wiemhöfer, R. Oriňáková, A. Oriňák, M. Stan, M. Winter, D. Kaniansky and A. Alejos, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2009**, *13*, 1867-1872.
- [55] D. Lepage, C. Michot, G. Liang, M. Gauthier and S. B. Schougaard, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 6884-6887.
- [56] H.-C. Dinh, I.-H. Yeo, W. I. Cho and S.-i. Mho, *ECS Transactions* **2010**, *28*, 167-175.
- [57] Y. Wang, Y. Wang, E. Hosono, K. Wang and H. Zhou, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 7461-7465.
- [58] N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier and M. Armand, *Journal of Power Sources* **2001**, *97-98*, 503-507.
- [59] S.-Y. Chung, J. T. Bloking and Y.-M. Chiang, *Nat Mater* **2002**, *1*, 123-128.
- [60] H. Huang, S.-C. Yin and L. F. Nazar, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2001**, *4*, A170-A172.
- [61] P. S. Herle, B. Ellis, N. Coombs and L. F. Nazar, *Nat Mater* **2004**, *3*, 147-152.
- [62] C. A. J. Fisher, V. M. Hart Prieto and M. S. Islam, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 5907-5915.
- [63] L. Yang, L. Jiao, Y. Miao and H. Yuan, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2009**, *13*, 1541-1544.
- [64] X.-Z. Liao, Y.-S. He, Z.-F. Ma, X.-M. Zhang and L. Wang, *Journal of Power Sources* **2007**, *174*, 720-725.
- [65] B. Kang and G. Ceder, *Nature* **2009**, *458*, 190-193.
- [66] K. Zaghib, J. B. Goodenough, A. Mauger and C. Julien, *Journal of Power Sources* **2009**, *194*, 1021-1023.
- [67] B. Lestriez, S. Bahri, I. Sandu, L. Roué and D. Guyomard, *Electrochemistry Communications* **2007**, *9*, 2801-2806.
- [68] D. Y. W. Yu, K. Donoue, T. Inoue, M. Fujimoto and S. Fujitani, *Journal of The Electrochemical Society* **2006**, *153*, A835-A839.

- [69] a) B. C. Han, A. Van der Ven, D. Morgan and G. Ceder, *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 4691-4699; b) E. Deiss, *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 2927-2932; c) E. Markevich, M. D. Levi and D. Aurbach, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *580*, 231-237.
- [70] T. Marks, S. Trussler, A. J. Smith, D. Xiong and J. R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, *158*, A51-A57.
- [71] J. L. Dodd, R. Yazami and B. Fultz, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2006**, *9*, A151-A155.
- [72] D. A. Skoog, F. J. Holler and T. A. Nieman, *Principes d'analyse instrumentale*, Bruxelles, **2003**, p. 206-207.
- [73] D. A. Skoog, D. M. West and F. J. Holler, *Chimie analytique*, Bruxelles, **1997**, p. 57, 510, 574, 611- 635.
- [74] D. Riou, *Introduction à la cristallographie*, Paris, **2007**, p. 23-24.
- [75] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley **1978**, p. 3, 6, 7, 8, 20, 32, 35.
- [76] D. Schwarzenbach and G. Chapuis, *Cristallographie*, Lausanne, **2006**, p. 3, 62, 64, 70.
- [77]http://culturesciencesphysique.enslyon.fr/XML/db/csphysique/metadata/LOM_CSP_Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml, **12/08/2013**.
- [78] J.-M. Dorlot and J.-P. Bailon, *Des matériaux*, **2002**, p. 73.
- [79] J. Protas, *Diffraction des rayonnements*, **1999**, p. 1.1, 2-22.
- [80] B. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*, Floride, **2011**, p. 2-31, 129-131.
- [81] D. Harris and M. Bertolucci, *Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy*, New York, **1978**, p. 98, 104.
- [82] D. Shriver and P. Atkins, *Chimie inorganique*, Paris, **2001**, p. 132, 133.
- [83] M. Siaj in *Exp 7: Spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée*, Vol. (Ed. S. i. p. r. t. atténuée), UQAM, Montréal, **2012**.
- [84] R. McCreery, *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*, New York, **2000**, p. 3.
- [85]<http://www.mtixtl.com/productimages/batteryequipment/spring%20and%20spacer%20structure.jpg> **08/09/2013**.
- [86] a) T. Tsujikawa, K. Yabuta, T. Matsushita, M. Arakawa and K. Hayashi, *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, *158*, A322-A325; b) L.-F. Wang, C.-C. Ou, K. A. Striebel and

- J.-S. Chen, *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, *150*, A905-A911; c) S. Komaba, N. Kumagai and Y. Kataoka, *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 1229-1239.
- [87] a) C. Hu, H. Yi, H. Fang, B. Yang, Y. Yao, W. Ma and Y. Dai, *Materials Letters* **2011**, *65*, 1323-1326; b) C. M. Burba and R. Frech, *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, *151*, A1032-A1038; c) D. Y. W. Yu, K. Donoue, T. Kadohata, T. Murata, S. Matsuta and S. Fujitani, *Journal of The Electrochemical Society* **2008**, *155*, A526-A530.
- [88] B. L. Ellis, K. T. Lee and L. F. Nazar, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 691-714.
- [89] A. Khawam and D. R. Flanagan, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 17315-17328.
- [90] a) Y. Zhu and C. Wang, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 2830-2841; b) K. Tang, X. Yu, J. Sun, H. Li and X. Huang, *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 4869-4875.
- [91] J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda and O. Yamamoto, *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 4631-4637.
- [92] X. Yu, Q. Wang, Y. Zhou, H. Li, X.-Q. Yang, K.-W. Nam, S. N. Ehrlich, S. Khalid and Y. S. Meng, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 11537-11539.
- [93] G. K. P. Dathar, D. Sheppard, K. J. Stevenson and G. Henkelman, *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 4032-4037.
- [94] N. D. Trinh, G. Liang, M. Gauthier and S. B. Schougaard, *Journal of Power Sources* **2012**, *200*, 92-97.
- [95] A. Ait Salah, A. Mauger, K. Zaghib, J. B. Goodenough, N. Ravet, M. Gauthier, F. Gendron and C. M. Julien, *Journal of The Electrochemical Society* **2006**, *153*, A1692-A1701.
- [96] L. Li, X. Tang, H. Liu, Y. Qu and Z. Lu, *Electrochimica Acta* **2010**, *56*, 995-999.
- [97] a) C. M. Burba, J. M. Palmer and B. S. Holinsworth, *Journal of Raman Spectroscopy* **2009**, *40*, 225-228; b) Y. Bai, Y. Yin, J. Yang, C. Qing and W. Zhang, *Journal of Raman Spectroscopy* **2011**, *42*, 831-838.
- [98] a) M. Yoncheva, V. Koleva, M. Mladenov, M. Sendova-Vassileva, M. Nikolaeva-Dimitrova, R. Stoyanova and E. Zhecheva, *Journal of Materials Science* **2011**, *46*, 7082-7089; b) P. Galinetto, M. C. Mozzati, M. S. Grandi, M. Bini, D. Capsoni, S. Ferrari and V. Massarotti, *Journal of Raman Spectroscopy* **2010**, *41*, 1276-1282.
- [99] R. Thomas, *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners*, Florida, **2013**, p. 136.